

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Eugène TASSILLY,

Préparateur à la Faculté des Sciences,
Ancien préparateur du Cours de Chimie organique
au Collège de France.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE QUELQUES COMBINAISONS HALOGÉNÉES BASIQUES
OU AMMONIACALES DES MÉTAUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 juin 1898, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président.*

HAUTEFEUILLE, } *Examineurs.*
BOUTY, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1898



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 305.
N° D'ORDRE
960.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Eugène TASSILLY,

Préparateur à la Faculté des Sciences,
Ancien préparateur du Cours de Chimie organique
au Collège de France.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE QUELQUES COMBINAISONS HALOGÉNÉES BASIQUES
OU AMMONIACALES DES MÉTAUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 22 juin 1898, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président.*

HAUTEFEUILLE, } *Examineurs.*
BOUTY, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1898



UNIVERSITÉ DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	DARBOUX, Professeur....	Géométrie supér.
Professeur honoraire.....	HERMITE.	
	DE LACAZE-DUTHIERS..	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	TROOST.....	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationn.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Calcul des probabi- lités, Physique ma- thématique.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre supér.
Professeurs.....	POINCARÉ.....	Astronomie mathé- matique et Méca- nique céleste.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS.....	Géologie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie phys.
	KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie phys.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
Professeurs adjoints.....	PELLAT.....	Physique.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astro- nomie.
Secrétaire.....	FOUSSEREAU.	

A

MONSIEUR BERTHELOT,

SÉNATEUR,

SECRÉTAIRE PERPÉTUEL DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PROFESSEUR AU COLLÈGE DE FRANCE,

ET

MONSIEUR L. TROOST,

MEMBRE DE L'INSTITUT,

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES.

Hommage respectueux,

E. TASSILLY.

PREMIÈRE THÈSE.

ÉTUDE

DE QUELQUES

COMBINAISONS HALOGÉNÉES

BASIQUES OU AMMONIACALES
DES MÉTAUX.

INTRODUCTION.

Les combinaisons halogénées basiques ont été l'objet d'un grand nombre de travaux, mais de peu de Mémoires d'une certaine étendue et présentant un ensemble de faits exposés d'une façon méthodique. Je crois cependant devoir citer dans cet ordre d'idées le Mémoire de M. André sur les oxychlorures. Mais ce savant s'étant borné à l'étude des oxychlorures et de quelques oxybromures, la question ne se trouvait pas complètement résolue.

J'ai repris l'étude des sels basiques dans le but de compléter les séries en cherchant à obtenir les oxybromures et les oxyiodures non encore signalés ou en achevant l'histoire de ceux qui avaient fait l'objet de communications antérieures et incomplètes.

Tous ces corps présentent un intérêt théorique et même pratique.

C'est ainsi que, dans le domaine de la Chimie appliquée,

on peut citer les procédés Péchiney et Deacon, le ciment magnésien de Sorel, etc.

Dans l'ordre théorique, on sait que la formation ou la décomposition de ces corps, amenant dans les réactions une variation d'énergie, peut changer le sens définitif du phénomène et entraîner souvent une confirmation du principe du travail maximum ⁽¹⁾, alors que ce principe paraissait tout d'abord en échec. Le raisonnement, portant sur les quantités de chaleur rapportées à l'état solide, conduit aux faits les plus imprévus et les plus caractéristiques.

L'action de l'oxygène à chaud sur le chlorure de magnésium en est un des exemples les plus frappants. En effet : « Le chlorure de magnésium anhydre, chauffé fortement dans l'oxygène au fond d'un matras de verre, donne quelques traces de chlore : ce qui s'explique, l'oxyde et le chlorure étant formés avec des quantités de chaleur presque identiques, et la *production d'un oxychlorure* déterminant une substitution partielle, en vertu de l'énergie supplémentaire qui détermine la formation de l'oxychlorure ⁽²⁾. »

Le rôle important joué par les quantités de chaleur mises en jeu dans ces diverses métamorphoses, m'a engagé à déterminer, chaque fois que je l'ai pu, les chaleurs de formation des principaux corps que j'ai étudiés.

Je me suis plus spécialement occupé des dérivés fournis par les métaux alcalino-terreux et de ceux de la série magnésienne.

Les difficultés que j'ai rencontrées dans l'étude des corps de la première série, corps fort altérables par l'anhydride carbonique, m'ont conduit à imaginer un appareil dont j'ai tiré un excellent parti dans un grand nombre de cas et que je décrirai ici une fois pour toutes.

⁽¹⁾ BERTHELOT, *Thermochimie*, t. I, p. 10.

⁽²⁾ BERTHELOT, *Mécanique chimique*, t. II, p. 483.

Ce dispositif consiste en deux cloches coniques ou cylindriques en verre présentant chacune une portion plane, rodée, pouvant s'appliquer l'une sur l'autre et formant, à l'aide d'un peu de suif, un joint hermétique. Chaque cloche est terminée à l'autre extrémité par un tube dont l'un sert à l'écoulement du liquide, tandis que l'autre est mis en relation avec une série de laveurs et de tubes destinés à absorber la vapeur d'eau et l'acide carbonique; on peut également effectuer l'opération dans un courant d'hydrogène, d'azote, d'acide carbonique ou tout autre gaz suivant les besoins.

Pour éviter les obstructions et faciliter le fonctionnement de l'appareil quand on opère avec une trompe, j'ai toujours eu soin de placer le coton sur un fil de platine enroulé en spirale et présentant une tige perpendiculaire au plan de la spirale : en un mot, le petit système en platine adopté pour les boules des colonnes à fractionner.

En résumé, l'ensemble constitue un entonnoir clos permettant de filtrer, dans un courant gazeux approprié, un corps solide ou liquide altérable dans les conditions ordinaires de filtration.

En ce qui concerne les corps de la deuxième série (zinc, cadmium), j'ai étudié non seulement l'action de l'oxyde sur les sels haloïdes, mais encore l'action de l'ammoniaque sur ces mêmes sels en faisant varier les conditions de l'expérience et en employant ce réactif sous les formes les plus diverses.

J'ai également examiné si, sous l'influence de l'eau, les composés ammoniacaux étaient susceptibles de fournir des composés basiques dans le but de grouper les résultats obtenus pour les composés chlorés, bromés et iodés.

J'ai aussi pensé qu'il était intéressant de comparer, à l'action de l'ammoniaque sur les sels neutres dissous, l'action de l'oxyde métallique correspondant sur les sels haloïdes d'ammonium dissous.

Enfin, j'ai été amené, dans le cours de mes expériences à déterminer les constantes thermiques de quelques iodures neutres.

Tels sont les principaux points formant l'objet de ce Mémoire que j'ai divisé en trois parties :

1° Combinaisons halogénées basiques.

2° Combinaisons ammoniacales.

3° Données thermochimiques.

Ce travail a été fait en grande partie au laboratoire de M. Troost, à la Faculté des Sciences, et c'est dans le laboratoire de M. Berthelot, au Collège de France, que j'ai été initié aux méthodes calorimétriques qui m'ont permis de compléter cette étude.

Je suis heureux d'apporter ici à mes Maîtres l'expression de ma vive reconnaissance et de mon profond respect.

PREMIÈRE PARTIE.

COMBINAISONS HALOGÉNÉES BASIQUES.

CHAPITRE I.

CALCIUM.

La chaux possède la propriété de s'unir aux combinaisons halogénées du calcium pour donner des sels basiques que l'on peut considérer, par suite de leur mode de formation, comme des sels basiques normaux.

Les oxychlorures ayant été l'objet de travaux précis de la part de divers savants mes recherches, ont plus particulièrement porté sur les combinaisons bromées et iodées.

Afin de me permettre d'établir, entre ces trois ordres de composés, des comparaisons pouvant présenter quelque

intérêt, j'ai cru utile d'exposer ici brièvement l'histoire des composés chlorés.

Oxychlorures.

Bücholz et Trommsdorf furent les premiers à signaler un oxychlorure de calcium étudié depuis par Berthollet ⁽¹⁾ qui le considéra comme formé de muriate de chaux avec un excès de chaux.

Plus tard ⁽²⁾ Smith signale la formation d'un chlorure basique par l'action de la chaux sur le chlorure de calcium et Göpner ⁽³⁾ annonce avoir obtenu, par l'action de HCl gaz sur la chaux éteinte, une masse dure qui paraît être un oxychlorure.

Les analyses de H. Rose ⁽⁴⁾ fixèrent sa composition en lui faisant attribuer la formule



Ce savant avait en même temps signalé sa facile décomposition en présence de l'air, de l'eau et de l'alcool.

En 1850, Beesley ⁽⁵⁾ donna à l'oxychlorure de calcium la formule



Enfin Grimshaw ⁽⁶⁾ lui attribue la formule



C'est sensiblement celle admise aujourd'hui.

M. André ⁽⁷⁾ a préparé d'assez grandes quantités de cet

⁽¹⁾ *Statique chimique*, t. I, p. 350.

⁽²⁾ *Arch. der Pharm.*, 159, 84.

⁽³⁾ *Schweigg. Journ.*, t. XXIX, p. 155, et *Pogg. Ann.*, t. XCIII, p. 612.

⁽⁴⁾ *Ding. Polyt. Journ.*, 209, 204.

⁽⁵⁾ *Jahresb.*, p. 299; 1850.

⁽⁶⁾ *Chem. News*, 30, 280.

⁽⁷⁾ *Annales*, 6^e série, t. III.

oxychlorure en chauffant 500^{gr} de chlorure de calcium cristallisé avec 1500^{gr} d'eau, puis ajoutant à l'ébullition 40^{gr} environ de chaux éteinte. On filtre à chaud et plusieurs heures après la filtration il se produit un dépôt de longues aiguilles qui, séchées sur du papier sous une cloche, à l'abri de l'anhydride carbonique, et soumises ensuite à l'analyse, donnent des chiffres conduisant à la formule



Dans le vide ce corps perd 41 pour 100 de son poids et donne le composé



M. Ditte (1) a examiné la stabilité de l'oxychlorure $\text{CaCl}_2, 3\text{CaO}, 16\text{H}^2\text{O}$ en présence de l'eau et du chlorure de calcium dissous.

Ce savant a reconnu qu'en versant de l'eau sur les cristaux d'oxychlorure, ce corps se décompose en chaux qui se sépare et en chlorure de calcium qui reste dissous. Cette décomposition s'arrête quand le chlorure dissous atteint 85^{gr} par litre.

On pourrait donc impunément laver des cristaux d'oxychlorure imprégnés d'eau-mère, riches en chlorure de calcium, avec une solution de chlorure de calcium à 85^{gr} par litre. En enlevant ainsi la plus grande partie de l'eau-mère, on faciliterait la purification de ce corps sans provoquer d'altération.

On verra plus loin que nous avons utilisé une propriété analogue pour purifier l'oxybromure et l'oxyiodure de calcium et d'une façon générale toutes les combinaisons halogénées basiques des métaux alcalino-terreux.

M. André (2) a mesuré la chaleur de dissolution des oxy-

(1) *Comptes rendus*, t. XCI, p. 576.

(2) *Loc. cit.*

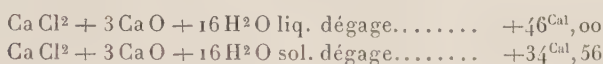
chlorures de calcium dans l'acide chlorhydrique étendu.
On a, vers 13°,



d'autre part, on a



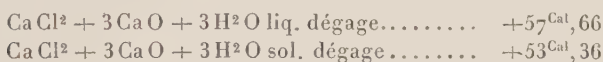
d'où l'on déduit



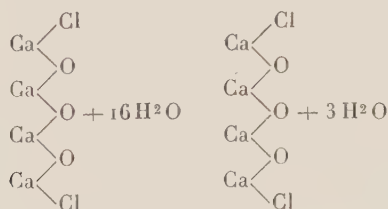
De même pour l'hydrate à 3^{mol} d'eau, on a, vers 16°,



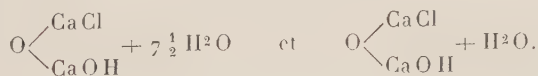
d'où l'on déduit comme ci-dessus



Ces oxychlorures peuvent être représentés par les schémas



ou plus simplement



Avant de passer aux composés bromés et iodés, disons un mot des oxychlorures anhydres.

En fondant au rouge vif du chlorure de calcium dans un courant d'air humide, M. Georgeu (1) a obtenu un oxychlorure CaCl_2 , CaO , cristallisé en fines aiguilles, pouvant être difficilement obtenu à l'état pur et décomposable par l'eau et l'alcool. M. André a obtenu, dans l'action du chlorure de calcium sur la chaux éteinte, trois oxychlorures dont il a indiqué les chaleurs de formation. Ce sont :

CaCl_2 , CaO	+36, ^{Cal} 52
CaCl_2 , 2 CaO	+41,03
CaCl_2 , 3 CaO	+49,37

Oxybromures.

L'oxybromure de calcium normal a été autrefois signalé par Löwig (2) qui le préparait en chauffant du bromure de calcium avec un lait de chaux. Il obtint ainsi un corps cristallisé en fines aiguilles et ressemblant à l'oxychlorure, mais dont il ne fixa pas la composition.

Voici comment j'ai opéré pour préparer ce corps (3) :

On dissout à chaud 100^{gr} de bromure dans 75^{cc} d'eau, puis on ajoute, par petites portions et en agitant, 3^{gr} de chaux. On maintient à une douce chaleur pendant quelques minutes, puis on filtre en employant un entonnoir à filtration chaude.

Le liquide est ensuite abandonné au refroidissement en prenant les précautions nécessaires pour éviter autant que possible l'action de l'anhydride carbonique de l'air. L'appareil dont j'ai donné plus haut la description peut être employé ici avec avantage pour essorer les cristaux, qui sont lavés avec une solution à 25 pour 100 de bromure de

(1) WURTZ (Dict.), 2^e supplément.

(2) GRELIN, t. 1, p. 394.

(3) *Comptes rendus*, CXIX, 371.

calcium, essorés de nouveau et enfin séchés, sur du papier à filtrer, à la presse.

Le rendement en oxybromure, si l'on opère avec les quantités indiquées ci-dessus, est d'environ 3^{sr}.

L'oxybromure de calcium se présente en belles aiguilles qui s'agglomèrent et prennent l'apparence de paillettes nacrées.

Au microscope ces cristaux apparaissent comme des lamelles rectangulaires agissant énergiquement sur la lumière polarisée et présentant en lumière parallèle des extinctions parallèles aux axes.

Le corps ainsi obtenu répond à la formule



l'analyse ayant donné :

	Calculé.	Trouvé.
Brome	24,39	$\left\{ \begin{array}{l} 24,32 \\ 24,38 \end{array} \right.$
Calcium.....	24,39	$\left\{ \begin{array}{l} 24,39 \\ 24,42 \end{array} \right.$

Le brome a été dosé à l'état de bromure d'argent et le calcium à l'état de sulfate.

J'ai mesuré (1) la chaleur de dissolution de ce corps dans l'acide bromhydrique étendu.

On a, vers 20°,

$\text{CaBr}^2, 3 \text{CaO}, 16 \text{H}^2\text{O sol.} + 6 \text{HBr étendu}$ dégage... $+ 63^{\text{Cal}}, 55$

Or, d'autre part,

$3 \text{CaO sol.} + 6 \text{HBr étendu}$ dégage $- 138^{\text{Cal}}, 00$

$\text{CaBr}^2 \text{ sol.} + \text{eau} = \text{CaBr}^2 \text{ dissous}$ $+ 24^{\text{Cal}}, 4$

d'où l'on déduit

$\text{CaBr}^2 \text{ sol.} + 3 \text{CaO sol.} + 16 \text{H}^2\text{O liq.}$ dégage..... $+ 98^{\text{Cal}}, 85$

$\text{CaBr}^2 \text{ sol.} + 3 \text{CaO sol.} + 16 \text{H}^2\text{O sol.}$ dégage..... $+ 76^{\text{Cal}}, 45$

(1) *Comptes rendus*, t. CXIX, p. 371.

L'oxybromure de calcium est décomposé par l'eau qui dissout le bromure et laisse un résidu de chaux. L'alcool provoque une décomposition analogue. Les acides, même étendus, détruisent également la molécule avec formation des sels correspondants. L'acide sulfurique notamment met du brome en liberté et fournit du sulfate de calcium. Cette réaction a été utilisée pour le dosage du calcium.

Sous l'influence de la chaleur l'oxybromure à 16^{mol} d'eau se déshydrate partiellement; si l'on continue à élever la température on produit la décomposition.

A 120°, dans un courant d'air sec et privé d'anhydride carbonique, on obtient un hydrate défini



Le corps ainsi obtenu a donné à l'analyse les nombres suivants :

	Calculé.	Trouvé.
Perte en eau à 120°.....	35,67	36,12
Brome.....	37,93	37,51

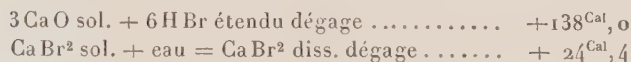
Ce nouvel hydrate possède des propriétés analogues au précédent; il s'en distingue en ce qu'il est beaucoup plus hygroscopique.

J'ai mesuré la chaleur de dissolution de ce corps dans l'acide bromhydrique étendu (1).

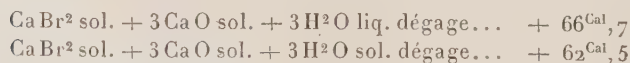
On a, vers 15°,



Or, d'autre part,



d'où l'on déduit



(1) *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 812.

La constitution des oxybromures de calcium peut être représentée par les schémas



analogues à ceux proposés pour les oxychlorures.

Oxyiodures.

Mes premiers essais (1) relatifs à l'oxyiodure de calcium m'avaient conduit, après de nombreux tâtonnements, à préparer ce corps en chauffant en tube scellé à 150°, pendant six heures, 20^{gr} d'iodure de calcium, 20^{cc} d'eau et 1^{gr} de chaux éteinte.

La chaux s'agglomère et forme un culot au fond du tube. A la partie supérieure de ce culot, on peut facilement isoler une masse cristalline formée d'aiguilles dont quelques-unes atteignent 0^m,01 et même 0^m,02 de longueur.

Examinés au microscope, ces cristaux agissent sur la lumière polarisée et présentent des extinctions longitudinales.

Le corps ainsi obtenu répond à la formule



ainsi que le prouvent les chiffres fournis par l'analyse :

	Calculé.	Trouvé.
Iode.....	33,86	33,07
Calcium.....	21,30	21,54
Eau.....	38,40	38,64

L'iode a été dosé à l'état d'iodure d'argent et le calcium à l'état de sulfate. L'eau a été dosé dans un tube à com-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 1893, t. IX, p. 629

bustion en ayant soin d'absorber l'iode au moyen d'une colonne de cuivre terminée par une petite colonne d'argent; cette détermination m'a paru nécessaire pour fixer d'une manière certaine l'hydratation de ce corps et des composés analogues qu'on doit évaluer à $16\text{H}^2\text{O}$, alors que certains auteurs avaient antérieurement donné 14 et $15\text{H}^2\text{O}$ (1) pour l'oxychlorure.

J'ai reconnu depuis (2) qu'on pouvait obtenir l'oxyiodure en opérant comme pour préparer l'oxybromure, sauf qu'il est préférable de dissoudre l'iodure de calcium dans son poids d'eau. Le rendement, quoique plus avantageux qu'en tube scellé, est encore très faible : 3^{es} à 4^{es} d'oxyiodure pour 100^{es} d'iodure.

L'oxyiodure est beaucoup moins hygroscopique que l'iodure neutre. Comme les autres haloïdes basiques de calcium, il est décomposé par l'eau et par l'alcool; comme eux il est soluble dans les acides étendus. Si l'on projette quelques cristaux d'oxyiodure dans l'eau et qu'on y verse une goutte d'acide nitrique concentré, la liqueur se colore immédiatement en jaune par suite de la décomposition de l'oxyiodure avec mise en liberté d'iode. L'action est beaucoup moins sensible avec l'oxybromure; néanmoins, quand il s'agit de doser dans ces corps le brome ou l'iode à l'état de composé argentique, il importe de dissoudre le sel basique dans une solution étendue d'acide nitrique, à 10 pour 100 par exemple, qu'on ajoute par petites portions à l'eau tenant le composé en suspension.

L'oxyiodure de calcium prend, sous l'action de la lumière, une teinte rose violacé.

J'ai mesuré (3) la chaleur de dissolution de l'oxyiodure de calcium dans l'acide iodhydrique étendu. On a, vers 20°,

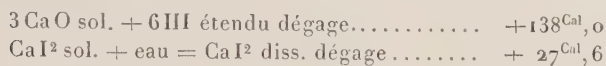


(1) Voir p. 5 et 6.

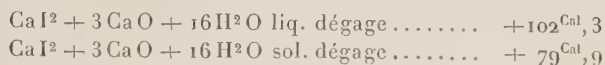
(2) *Comptes rendus*, t. CXIX, p. 371.

(3) *Comptes rendus*, t. CXIX, p. 371.

Or, d'autre part,



d'où l'on déduit



Sous l'influence de la chaleur, l'oxyiodure à 16^{mol} d'eau se déshydrate partiellement, en même temps que se produit une décomposition incomplète, se manifestant par une mise en liberté d'iode. Je n'ai pu éviter cette décomposition sous l'influence de la chaleur. L'un des produits ainsi traités, soumis à l'analyse, a donné :

Iode.....	} 42,98 42,89
Calcium.....	
	29,71

Dans le vide et sur l'acide sulfurique, la déshydratation se produit sans décomposition apparente ; néanmoins, il ne faudrait pas abandonner trop longtemps, dans ces conditions, l'oxyiodure, surtout à la lumière qui favorise la mise en liberté de l'iode combiné.

Voici les résultats fournis à l'analyse par le produit desséché dans le vide jusqu'à poids constant :

	Calculé.	Trouvé.
Iode	49,22	} 48,31 48,61
Calcium.....	31,00	
		31,77

ce qui correspond à la formule



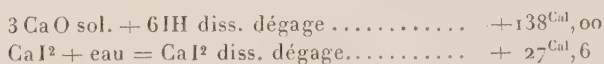
Ce corps est très hygroscopique ; il possède, en outre, les mêmes propriétés que l'hydrate à 16^{mol} d'eau ; cepen-

dant sa décomposition sous l'influence de la lumière paraît s'effectuer moins rapidement. J'ai mesuré sa chaleur de dissolution dans l'acide iodhydrique étendu.

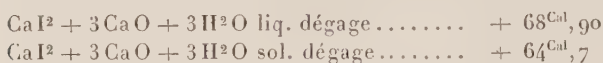
On a, vers 15^0 ,



Or, on a, d'autre part,



d'où l'on déduit



Comme pour les composés chlorés et bromés, on peut représenter la constitution des oxyiodures de calcium par les schémas



On voit, par ce qui précède, que la chaux peut s'unir aux sels haloïdes de calcium pour donner des sels basiques répondant au type général



dans lequel M représente un des trois éléments : Cl, Br, I.

Ces combinaisons sont à rapprocher de l'oxycyanure



obtenu par M. Joannis ⁽¹⁾, qui a mesuré sa chaleur de formation : soit, vers 15^0 , $5^{\text{Cal}},78$, en partant de la chaux et du cyanure, et $11^{\text{Cal}},93$ en partant de ces mêmes composés hydratés.

(1) *Comptes rendus*, t. XCII, p. 1417.

Soumis aux actions déshydratantes, ces sels perdent 13^{mol} d'eau et donnent des sels du type



M ayant la même signification que plus haut.

CHAPITRE II.

BARYUM.

Les combinaisons halogénées basiques du baryum ont été étudiées par M. Beckmann, qui a obtenu ces corps, non à l'état pur, mais mélangés avec une certaine proportion d'hydrate. C'est du reste une des grosses difficultés à surmonter dans la préparation de ces corps. On ne peut la résoudre qu'en effectuant un grand nombre d'expériences dans lesquelles on fait varier les proportions relatives d'eau, de sel haloïde et d'oxyde.

M. Beckmann a également étudié l'action de la chaleur sur les corps qu'il a obtenus. On verra dans la suite que mes résultats sur ce point diffèrent des siens.

M. André a repris l'étude des oxychlorures de baryum et est arrivé à déterminer les conditions de formation de ce corps à l'état pur.

J'ai fait de même en ce qui concerne les oxybromures et les oxyiodures et j'ai mesuré leurs chaleurs de dissolution.

Le calcul des chaleurs de formation des oxyiodures m'a entraîné à mesurer la chaleur de dissolution de BaI^2 encore inconnue. J'indiquerai plus loin, dans un Chapitre spécial, comment j'ai réussi à préparer cet iodure anhydre et quels résultats j'ai obtenu pour ses constantes thermiques.

J'ai mesuré également la chaleur de dissolution de l'oxychlorure BaCl^2 , Ba O , $5 \text{H}^2 \text{O}$. Cette mesure avait été faite par M. André, mais j'ai cru utile de la reprendre afin

de donner plus de certitude à une relation dont on trouvera plus loin l'expression.

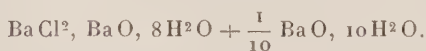
Oxychlorures.

Un savant allemand, M. Beckmann ⁽¹⁾, a donné la description de divers mélanges d'un oxychlorure, répondant sensiblement à la formule BaCl^2 , BaO , $5\text{H}^2\text{O}$, avec des quantités variables soit de baryte, soit de chlorure de baryum.

Ces mélanges avaient été obtenus en dissolvant 1^{mol} de baryte hydratée avec 1^{mol} , 3^{mol} ou 6^{mol} de chlorure, soit simplement dans l'eau, soit au sein d'une solution saturée préalablement de ces deux corps.

Dans ces conditions l'oxychlorure n'avait pu être obtenu à l'état de pureté.

M. André ⁽²⁾ avait d'autre part signalé un oxychlorure également impur et répondant assez bien à la formule



Il en avait même déterminé les constantes thermiques. De nouvelles recherches ⁽³⁾ lui permirent de préparer un oxychlorure ne contenant ni baryte, ni chlorure en excès. Pour l'obtenir, on chauffe 200^{gr} de chlorure de baryum dissous à l'ébullition dans 500^{gr} d'eau. On retire du feu et l'on incorpore peu à peu en agitant 30^{gr} de baryte caustique bien pulvérisée. On maintient à une douce chaleur pendant quelques minutes et l'on filtre dans l'entonnoir à filtration chaude. Il se dépose de l'oxychlorure et la solution peut revenir à la température ordinaire sans qu'un excès de baryte cristallise.

⁽¹⁾ *D. chem. Ges.*, 14, 2156.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. XCIII, p. 58.

⁽³⁾ *Annales*, 6^e série, t. III, p. 74.

Les cristaux ainsi obtenus se présentent sous la forme de lamelles nacrées groupées en mamelons. J'ai constaté qu'ils agissaient faiblement sur la lumière polarisée.

Ces cristaux répondent à la formule



J'ai préparé une certaine quantité de ce corps afin d'en faire l'étude thermochimique dans le but que j'ai indiqué précédemment.

Voici les résultats de l'analyse :

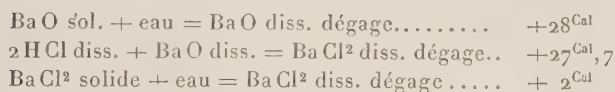
	Calculé.	Trouvé.
Chlore	15,74	{ 15,61
Baryum	60,75	{ 15,42
		60,50

Les déterminations thermochimiques ont fourni les nombres suivants (1) :

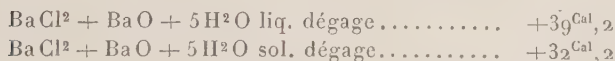
On a, vers 20°,



On a, d'autre part,



d'où l'on déduit pour la chaleur de formation



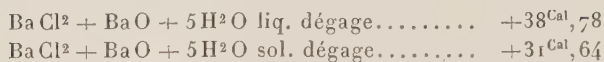
M. André (2), qui a également fait l'étude thermochimique de ce corps, a trouvé vers 11°



(1) *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 812.

(2) *Loc. cit.*

Il en résulte pour la chaleur de formation



L'oxychlorure de baryum est altérable par l'eau, même froide et par l'alcool. L'anhydride carbonique de l'air lui fait perdre sa transparence.

Dans la préparation de l'oxychlorure $\text{Ba Cl}^2, \text{Ba O}, 5 \text{H}^2 \text{O}$, M. André a pu employer 60^{gr} de baryte au lieu de 30^{gr}. Dans ce cas, il faut suivre au thermomètre la marche du refroidissement du liquide et décanter vers 50° afin d'éviter le dépôt d'hydrate de baryum qui ne se produit guère que vers 40°.

Les cristaux obtenus dans ces conditions ont donné à l'analyse des chiffres satisfaisants, conduisant sensiblement au rapport $\frac{\text{Cl}}{\text{Ba}} = \frac{1}{2}$.

Oxybromures.

M. Beckmann (1) a préparé un oxybromure de baryum en dissolvant à chaud, dans une solution aqueuse saturée à froid d'hydrate de baryum et de sel haloïde, un mélange de ces deux corps dans des proportions qu'il a d'ailleurs fait varier dans de certaines limites, mais qui, dans chaque cas, lui ont donné un mélange de sel basique et d'hydrate de baryum.

Je citerai les chiffres correspondant à l'une des meilleures préparations effectuées par ce savant :

	Calculé.	Trouvé.
Brome.....	29,62	27,37
Baryum.....	50,07	50,48

(1) *J. für prakt. Chem.*, N. F. 27, 132-136; 1883.

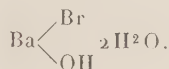
ce qui, d'après l'auteur, correspond au mélange

Ba Br ² , Ba O, 5 H ² O.....	92,80
Ba O, 9 H ² O.....	7,20

M. Beckmann, se basant sur ces résultats, attribue à l'oxybromure la formule



et représente sa constitution par le schéma suivant



M. Beckmann a obtenu un oxybromure également formé à molécules égales de sel et d'oxyde, mais présentant un degré d'hydratation différent, en opérant ainsi qu'il suit :

On verse de l'alcool dans de l'eau renfermant en solution du bromure et de l'hydrate de baryum dans certaines proportions. On produit ainsi un précipité qui se redissout à chaud. La liqueur laisse déposer, par refroidissement, des cristaux se présentant sous la forme de feuillets transparents et auxquels M. Beckmann assigne la formule



La meilleure préparation effectuée par M. Beckmann a fourni des cristaux renfermant 2,07 pour 100 d'hydrate de baryum.

A 120°, dans un courant d'air sec, l'oxybromure perdrait, d'après M. Beckmann, 2 molécules d'eau pour donner l'hydrate



Nous reviendrons plus loin sur ce sujet.

J'ai tenté de préparer (1) un oxybromure de baryum

(1) *Comptes rendus*, t. CXX, p. 1338.

exempt de baryte, ce qui est assez difficile à réaliser. Après une longue série d'insuccès comprenant des opérations effectuées soit en vase ouvert, soit en tubes scellés, je me suis arrêté au mode opératoire suivant, qui m'a paru donner d'assez bons résultats : on dissout à chaud 300^{gr} de bromure de baryum cristallisé dans 330^{cc} d'eau. On retire du feu et l'on ajoute avec précaution et par petites portions 30^{gr} de baryte caustique finement pulvérisée. On chauffe le mélange pendant quelques minutes et l'on filtre. Il se dépose pendant le refroidissement de fines aiguilles agglomérées en houppes soyeuses.

Au microscope on observe des phénomènes de polarisation extrêmement faibles.

Ces cristaux essorés à la trompe, en prenant des précautions spéciales afin d'éviter l'action de l'anhydride carbonique de l'air, sont finalement séchés à la presse entre des feuilles de papier à filtrer.

Le rendement est d'environ 40^{gr} pour les proportions indiquées plus haut.

A l'analyse, ce corps a fourni les chiffres suivants :

	Calculé.	Trouvé.
Brome	29,62	29,20
Baryum	50,07	$\left\{ \begin{array}{l} 50,04 \\ 49,83 \end{array} \right.$

Ce corps est décomposable par l'anhydride carbonique de l'air. Il est également détruit par l'eau et par l'alcool.

Sous l'influence de la chaleur à 120° et dans un courant d'air sec, l'oxybromure de baryum perd une certaine quantité d'eau que nous évaluons à 3^{mol}, tandis que, comme nous l'avons vu, M. Beckmann, dans les mêmes conditions, trouve seulement une perte de 2^{mol}.

Ce savant a opéré sur une quantité relativement très faible (1^{gr} environ) alors que j'ai opéré sur une quantité assez considérable, de manière à pouvoir faire l'étude ther-

mochimique du produit obtenu par dessiccation L'analyse de ce corps ainsi que la perte en eau tendent à faire admettre la formation dans ces conditions de l'hydrate $\text{BaBr}^2\text{BaO}_2\text{H}^2\text{O}$.

	Calculé.	Trouvé.
Brome.....	32,9	33,6
Baryum.....	56,37	56,62

J'ai déterminé ⁽¹⁾ la chaleur de dissolution de ces deux oxybromures dans l'acide bromhydrique étendu, ce qui a donné les résultats suivants :

I. $\text{BaBr}^2\text{BaO}_5\text{H}^2\text{O}$.

On a, vers 20°,



Or on a, d'autre part,

$\text{BaO} + \text{eau} = \text{BaO diss. dégage.....}$	$+ 28^{\text{Cal}}$
$\text{BaO diss.} + 2\text{HBr diss.} = \text{BaBr}^2 \text{ diss. dégage.}$	$+ 27,7$
$\text{BaBr}^2 \text{ sol.} + \text{eau} = \text{BaBr}^2 \text{ diss. dégage.....}$	$+ 5$

d'où l'on déduit

$\text{BaBr}^2 + \text{BaO} + 5\text{H}^2\text{O liq. dégage.....}$	$+ 41^{\text{Cal}}, 2$
$\text{BaBr}^2 + \text{BaO} + 5\text{H}^2\text{O sol. dégage.....}$	$+ 34^{\text{Cal}}, 2$

II. $\text{BaBr}^2.\text{BaO}.2\text{H}^2\text{O}$.

On a, vers 13°,



d'où l'on déduit comme ci-dessus

$\text{BaBr}^2 + \text{BaO} + 2\text{H}^2\text{O liq. dégage.....}$	$+ 26^{\text{Cal}}, 90$
$\text{BaBr}^2 + \text{BaO} + 2\text{H}^2\text{O sol. dégage.....}$	$+ 24^{\text{Cal}}, 1$

(1) *Comptes rendus*, t CXXII, p. 812.

On voit par ce qui précède qu'il existe un oxychlorure et un oxybromure répondant au type



M représentant indifféremment le chlore ou le brome.

Oxyiodures.

M. Beckmann ⁽¹⁾ a obtenu un oxyiodure de baryum en dissolvant de l'iodure de baryum dans une solution récente de baryte. L'oxyiodure obtenu a donné à l'analyse les nombres suivants :

	Calculé.	Trouvé.
Iode.....	35,97	34,98
Baryum.....	38,81	39,12

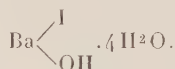
ce qui, d'après l'auteur, correspond au mélange

$\text{BaI}^2, \text{BaO}, 9\text{H}^2\text{O}$	97,22
$\text{BaO}, 9\text{H}^2\text{O}$	2,78

Un procédé analogue à celui donné pour la préparation de l'oxybromure a fourni un produit encore plus impur.

Le procédé à l'alcool qui a permis d'obtenir l'oxybromure $\text{BaBr}^2, \text{BaO}, 7\text{H}^2\text{O}$ n'a donné aucun résultat en opérant d'une façon identique avec l'iodure.

Quoi qu'il en soit, le savant allemand avait attribué à l'oxyiodure la formule $\text{BaI}^2\text{BaO}, 9\text{H}^2\text{O}$ et représentait sa constitution par le schéma



Je suis parvenu ⁽²⁾ comme pour l'oxybromure à pré-

⁽¹⁾ *Loc. cit.*

⁽²⁾ *Comptes rendus*, CXX, p. 1338.

parer l'oxyiodure à l'état pur. Voici comment l'on opère. A une solution saturée à froid d'hydrate de baryum on ajoute son poids d'iodure de baryum cristallisé, on porte à l'ébullition et l'on réduit le liquide d'un tiers environ, puis on filtre à chaud.

Pendant le refroidissement, il se dépose des prismes incolores très réfringents que l'on a soin de séparer de l'eau mère avant le complet refroidissement. On les essore à la trompe en évitant l'action de l'anhydride carbonique de l'air, par exemple en employant le dispositif que j'ai indiqué plus haut et l'on achève la dessiccation à la presse entre des feuilles de papier à filtrer.

Les rendements sont faibles. On obtient environ 2^{gr} de sel basique pour 100^{gr} d'iodure.

Au microscope, on aperçoit des prismes fréquemment maclés agissant énergiquement sur la lumière polarisée et présentant une extinction à 20° de l'axe d'allongement. Cet oxyiodure a donné à l'analyse les nombres suivants :

	Calculé.	Trouvé.
Iode	35,97	$\left\{ \begin{array}{l} 35,67 \\ 35,42 \end{array} \right.$
Baryum.	38,81	$\left\{ \begin{array}{l} 38,62 \\ 38,55 \end{array} \right.$

correspondant à la formule



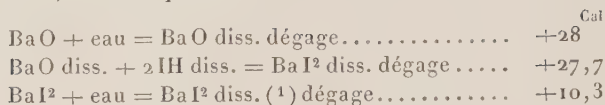
Comme l'oxybromure, l'oxyiodure est détruit par l'anhydride carbonique, par l'eau et par l'alcool. Il paraît inaltérable à la lumière, ce qui le distingue de l'oxyiodure de calcium.

J'ai mesuré sa chaleur de dissolution dans l'acide iodhydrique étendu.

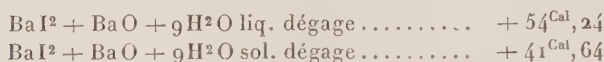
On a, vers 20°,



Or on a, d'autre part,



d'où l'on déduit pour la chaleur de formation



Sous l'influence de la chaleur à 120° et dans un courant d'air sec, M. Beckmann a obtenu un hydrate à 5^{mol} d'eau.

Dans mes expériences, effectuées sur des quantités beaucoup plus considérables de matière, j'ai remarqué, en même temps que se produisait la déshydratation, une décomposition partielle avec mise en liberté d'iode, comme cela a lieu quand on opère à chaud la dessiccation de l'oxyiodure de calcium. Pour obtenir, sans destruction de la molécule, un hydrate moins riche en eau, on est obligé d'abandonner l'hydrate à $9 \text{H}^2\text{O}$ dans le vide et sur l'acide sulfurique, jusqu'à poids constant; on obtient ainsi un hydrate à 2^{mol} d'eau

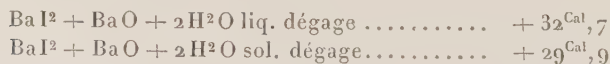
	Calculé.	Trouvé.
Iode	43,1	42,7

L'étude thermochimique de cet hydrate m'a fourni les nombres suivants.

On a, vers 20° ,



d'où l'on déduit pour la chaleur de formation en employant les mêmes données que pour l'hydrate à 9^{mol} d'eau



(¹) Voir p. 78.

En résumé, les sels haloïdes de baryum peuvent se combiner avec l'oxyde de baryum à molécules égales pour donner des sels du type général BaM^2, BaO, nH^2O , la proportion d'eau variant suivant les sels, le mode de formation et la température.

CHAPITRE III.

STRONTIUM.

L'étude des oxychlorures de strontium a été effectuée par M. André ⁽¹⁾. J'ai complété l'histoire des sels haloïdes basiques de strontium en faisant connaître deux oxybromures et un oxyiodure de strontium. Avant d'exposer mes recherches sur ce sujet, je rappellerai brièvement ce qui concerne les oxychlorures.

Oxychlorures.

Pour préparer l'oxychlorure de strontium, M. André emploie une solution saturée à froid de chlorure de strontium et de strontiane. Dans 250^{gr} de cette solution portée à l'ébullition on ajoute 10^{gr} de strontiane caustique bien pulvérisée; on chauffe encore quelques instants et l'on filtre. On obtient ainsi le composé



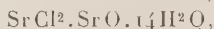
très facilement altérable par l'eau froide et l'alcool. Dans le vide, ce corps perd 34,19 pour 100 de son poids et devient



M. André a obtenu, en augmentant la proportion de la solution ($SrCl^2 + SrO$) une série d'hydrates du composé

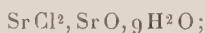
⁽¹⁾ *Loc. cit*

basique formé à molécules égales,



Si, au contraire, on augmente la proportion de strontiane l'oxychlorure obtenu renferme de l'hydrate de strontium cristallisé.

M. André a fait l'étude thermochimique des oxychlorures de strontium notamment du composé



on a, vers 22°,



d'où l'on déduit



J'ai cru devoir rappeler ces nombres qui pourront être comparés utilement plus tard avec ceux obtenus pour l'oxybromure.

Oxybromures.

Après une longue série de tâtonnements dus aux mêmes difficultés que j'ai rencontrées dans l'étude des sels de baryum, c'est-à-dire la facile formation d'hydrate d'oxyde cristallisé, j'ai pu réussir à préparer un oxybromure de strontium pur, exempt d'hydrate de strontium ⁽¹⁾.

Pour l'obtenir on dissout à froid 300^{gr} de bromure de strontium dans 250^{cc} d'eau; on ajoute 30^{gr} de strontiane pulvérisée et l'on porte à l'ébullition.

On maintient pendant quelques minutes le mélange à la température de l'ébullition, puis on filtre à chaud.

(¹) *Comptes rendus*, t. CXX, p. 1338.

Pendant le refroidissement il se dépose de très beaux cristaux que l'on a soin de séparer de l'eau mère avant le refroidissement complet. Ces cristaux essorés à la trompe, en prenant les précautions nécessaires pour éviter l'action de l'anhydride carbonique de l'air, sont finalement séchés sur des feuilles de papier à filtrer.

L'oxybromure de strontium ainsi obtenu donne à l'analyse les chiffres suivants, le brome étant dosé à l'état de bromure d'argent et le strontium à l'état de sulfate

	Calculé.	Trouvé.
Brome.....	31,18	30,43
Strontium.....	34,11	34,00

ce qui correspond à la formule



Ce corps est analogue à l'oxychlorure de M. André.

Il n'est pas hygroscopique comme le bromure et s'altère sous l'influence de l'acide carbonique. L'eau le décompose. Les cristaux agissent sur la lumière polarisée.

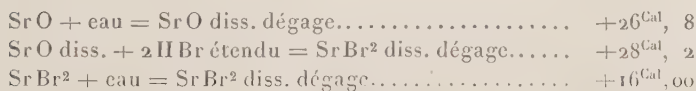
L'eau-mère de la première cristallisation donne, après refroidissement, des cristaux constitués par de l'oxybromure contenant un peu d'hydrate; enfin, au bout de vingt heures, il se dépose de l'hydrate de strontium sensiblement exempt de bromure.

J'ai déterminé les constantes thermiques de ce corps (¹).

On a, vers 20°,

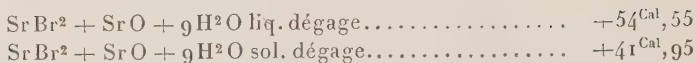


or, d'autre part, on a



(¹) *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 812.

d'où l'on déduit la chaleur de formation



L'action de la chaleur sur ce corps présente un certain intérêt. En effet, à 120° dans un courant d'air sec, l'oxybromure Sr Br^2 , Sr O , $9 \text{H}^2 \text{O}$ perd 6 molécules d'eau et donne l'hydrate



Ce corps a fourni à l'analyse les chiffres suivants :

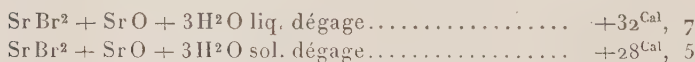
	Calculé.	Trouvé.
Brome	39,5	39,8
Strontium.....	43,2	43,5

J'ai déterminé ⁽¹⁾ la chaleur de dissolution de ce corps dans l'acide bromhydrique étendu.

On a, vers 13°,



d'où l'on déduit, comme ci-dessus, pour la chaleur de formation



On peut représenter la constitution de ces corps par les formules schématiques suivantes :



On remarque que l'oxybromure Sr Br^2 , Sr O , $9 \text{H}^2 \text{O}$, ayant même formule que l'oxychlorure de M. André, ne se conduit pas de la même manière sous l'influence des agents

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 812.

de déshydratation. L'oxychlorure perd, en effet, 8^{mol} d'eau, alors que l'oxybromure correspondant n'en perd que 5.

Oxyiodure.

La préparation de ces corps est extrêmement pénible et les quantités de matière obtenues sont excessivement faibles.

Pendant longtemps, je n'ai pu obtenir que de l'hydrate en opérant soit à l'air libre, soit en tube scellé. Les premiers cristaux d'oxyiodure ont été obtenus de la façon suivante.

A la surface d'une solution très concentrée d'iodure de strontium, on coule avec précaution une solution d'hydrate de strontium saturée à froid, de manière à éviter le mélange des deux liqueurs.

Au bout de quelques jours, il se forme, à la surface de séparation, de longues aiguilles d'oxyiodure.

Cette méthode peut être considérée comme un mode de formation, mais non comme un procédé de préparation.

On peut obtenir une quantité un peu plus grande d'oxyiodure en opérant comme suit :

On prépare une solution saturée à froid de strontiane et, dans 100^{cc} de cette solution, on dissout 100^{gr} d'iodure de strontium. On porte à l'ébullition la liqueur et on l'y maintient quelque temps, de manière à réduire d'un tiers environ le volume de cette liqueur qui est ensuite filtrée à chaud. Dans la liqueur ainsi obtenue, il se dépose de fines aiguilles d'oxyiodure de strontium.

Ces cristaux sont exempts de strontiane et d'iodure de strontium.

Si l'on concentre l'eau-mère, on obtient un abondant dépôt d'iodure de strontium cristallisé.

Les rendements obtenus par cette méthode sont extrêmement faibles, mais c'est la seule qui ait pu me per-

mettre d'obtenir de l'oxyiodure de strontium complètement exempt des corps générateurs.

L'analyse des cristaux ainsi obtenus a donné les chiffres suivants.

	Calculé.	Trouvé.
Iode.	29,1	29,05
Strontium.....	35,2	35,68

ce qui correspond à la formule



Contrairement à ce qui existe pour les sels basiques de calcium et de baryum, l'oxyiodure de strontium est très différent des composés chlorés et bromés. Les faibles quantités obtenues m'ont empêché de déterminer les constantes thermiques de ce corps qui devaient entraîner la connaissance de la chaleur de dissolution de l'iodure de strontium anhydre. On verra plus loin comment j'ai déterminé cette constante en même temps que j'ai fait l'étude thermochimique d'un iodure de strontium hydraté que j'ai eu plusieurs fois l'occasion de rencontrer en m'occupant de la préparation de l'oxyiodure.

CHAPITRE IV.

MAGNÉSIUM.

On sait depuis longtemps que, lorsqu'on évapore à sec des solutions de chlorure, de bromure ou d'iodure de magnésium, on obtient finalement un mélange d'oxyde avec le sel haloïde. La composition du produit définitif dépend des quantités d'eau et d'acide qui se trouvent en présence. En outre, la proportion d'oxyde formé va en croissant du chlorure à l'iodure.

Il semblerait d'après cela que les sels de magnésium ont une tendance à donner des sels basiques qui iraient en croissant du chlorure à l'iodure.

Cependant les oxychlorures de magnésium ont été l'objet de nombreux travaux exécutés par divers savants alors qu'on n'a encore signalé aucun oxybromure et aucun oxyiodure. J'ai pu réussir à préparer un oxybromure, mais tous mes efforts pour obtenir un oxyiodure ont échoué. Avant de présenter cet oxybromure je rappellerai en quelques mots les principaux oxychlorures déjà connus.

Oxychlorures.

Davis ⁽¹⁾ en faisant agir l'ammoniaque sur une solution de chlorure de magnésium a obtenu le corps



Krause ⁽²⁾ par l'action de la magnésie sur une solution de chlorure de magnésium a pu préparer le composé



Sous l'action de la chaleur ce corps a fourni l'hydrate à 14^{mol} d'eau.

Avant ces auteurs, Sorel ⁽³⁾ avait constaté que la magnésie fraîchement calcinée, gâchée avec du chlorure de magnésium, donnait un corps blanc, durcissant à l'air, et Bender ⁽⁴⁾ avait signalé les composés



M. André ⁽⁵⁾ est parvenu depuis à préparer un oxychlorure à molécules égales répondant à la formule



⁽¹⁾ *Chem. News*, t. 25, 258.

⁽²⁾ *Ann. Chem. und Pharm.*, CLXV, 38.

⁽³⁾ *Comptes rendus*, t. LXV, p. 102.

⁽⁴⁾ *Jahresb.*, p. 283; 1871.

⁽⁵⁾ *Annales*, 6^e série, t. III.

lequel séché dans le vide donne un nouvel hydrate



Le même auteur a déterminé les constantes thermiques de ces deux corps et a mesuré la chaleur dégagée par l'union de MgCl_2 anhydre avec MgO hydratée, ce qui lui a permis de calculer la chaleur d'hydratation de ces deux oxychlorures. Le passage de l'hydrate à $6\text{H}_2\text{O}$ à l'hydrate à $16\text{H}_2\text{O}$ se fait sans variation thermique sensible ($-0^{\text{Cal}}, 1$).

Oxybromures.

M. André préparait l'oxychlorure $\text{MgCl}_2, \text{MgO}, 16\text{H}_2\text{O}$ en chauffant 500^{gr} d'eau avec 400^{gr} de chlorure de magnésium cristallisé et 20^{gr} de magnésie calcinée. J'ai essayé de préparer un oxybromure en opérant d'une façon analogue; pendant longtemps je n'ai pu réussir en opérant soit avec de la magnésie hydratée, soit avec de la magnésie calcinée fortement. L'emploi du tube scellé n'a pas fourni de meilleur résultat.

Une remarque de M. Didier ⁽¹⁾, relative à la préparation d'un azotate basique de magnésium, m'a engagé à employer, comme lui, de la magnésie calcinée à basse température (400° environ).

C'est en me plaçant dans ces conditions que j'ai obtenu un oxybromure ⁽²⁾. Voici le mode opératoire :

On chauffe 300^{cc} d'eau contenant 145^{gr} de bromure de magnésium cristallisé, on porte à l'ébullition puis on retire du feu et l'on ajoute peu à peu et par petites portions 5^{gr} de magnésie calcinée à basse température. On porte de nouveau sur le feu; la magnésie se dissout peu à peu. Vers la fin de l'opération on élève la température à 150°

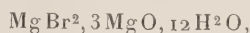
⁽¹⁾ *Comptes rendus*, avril 1896.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. CXXV, p. 605.

et l'on filtre sur toile dans un entonnoir à filtration chaude. La solution filtrée est recueillie dans des flacons que l'on maintient soigneusement bouchés. Au bout d'une quinzaine de jours l'oxybromure se dépose en petits cristaux aciculaires, groupés en houppes, agissant sur la lumière polarisée et présentant des extinctions longitudinales.

Les rendements sont extrêmement faibles.

La composition de ce corps conduit à la formule



	Calculé.	Trouvé.
Brome.....	30,07	30,44
Magnésium.....	18,04	18,17 17,97

Le brome a été dosé à l'état de bromure d'argent et le magnésium à l'état de sulfate.

A 120°, dans un courant d'air sec, l'oxybromure de magnésium perd de l'eau et donne l'hydrate



L'analyse a fourni les chiffres suivants :

	Calculé.	Trouvé.
Perte en eau.....	20, 7	20,06
Brome.....	38,83	38,48

Ces oxybromures sont altérables à l'air avec fixation d'anhydride carbonique. L'eau et l'alcool les décomposent de même que la plupart des réactifs.

La composition des oxybromures de magnésium n'est comparable à aucune de celles établies pour les oxychlorures; on peut l'exprimer par les schémas



analogues à ceux proposés pour les sels basiques de calcium.

Oxyiodure.

En me plaçant dans les mêmes conditions que pour l'oxybromure je n'ai pu obtenir d'oxyiodure.

L'iodure de magnésium en solution aqueuse dissout bien une certaine proportion de magnésie, mais la solution ainsi obtenue se décompose, si on l'abandonne à la cristallisation spontanée dans un vase même hermétiquement clos et à l'abri de la lumière. Cela tient sans doute à l'instabilité de l'iodure de magnésium en présence de l'eau. Si d'autre part on veut hâter la cristallisation soit en rendant l'évaporation plus active au moyen de l'acide sulfurique, soit en opérant dans le vide, la solution se prend brusquement en masse et les cristaux ainsi obtenus sont formés en majeure partie d'iodure de magnésium renfermant soit un oxyiodure, soit de la magnésie. La moindre addition d'eau provoque la disparition de ces cristaux avec production d'un abondant précipité de magnésie.

L'addition d'eau à la solution d'iodure de magnésium saturée de magnésie amène également la formation d'un précipité.

Celui-ci, comme le précédent, lavé à l'eau jusqu'à ce que le liquide filtré ne trouble plus le nitrate d'argent, est alors constitué par de la magnésie renfermant encore quelques traces d'iode, mais en quantité insuffisante pour admettre l'existence d'un oxyiodure.

L'impossibilité d'obtenir les oxybromures de magnésium en grande quantité m'a empêché d'en faire l'étude thermochimique, ce qui eût cependant présenté quelque intérêt par suite de la comparaison avec les constantes thermiques des oxychlorures, déterminées par M. André.

En résumé, les recherches de divers savants sur les

oxychlorures de magnésium et les miennes sur les oxybromures tendent à rapprocher ce métal du zinc qui, comme nous allons le voir, donne également des sels ne répondant pas à un type moléculaire défini, ainsi que nous l'avons déjà observé pour certains métaux, notamment le baryum.

CHAPITRE V.

ZINC.

Le zinc se distingue nettement des autres métaux étudiés dans ce Mémoire, par la multiplicité de ses combinaisons basiques. On a, en effet, décrit un grand nombre de composés basiques chlorés et bromés du zinc. Je vais brièvement les signaler pour passer ensuite aux oxyiodures qui ont été plus spécialement l'objet de mes recherches.

Oxychlorures.

Schindler ⁽¹⁾, en chauffant de l'oxyde de zinc avec une solution de chlorure de zinc, a obtenu un corps



ou, selon M. André,



D'après cet auteur, séché sur du papier il retient en plus 3^{mol} d'eau.

Schindler a obtenu le même corps en précipitant une solution de chlorure de zinc par une quantité insuffisante d'ammoniaque.

Plus récemment Habermann ⁽²⁾, en employant une méthode analogue, a obtenu l'oxychlorure



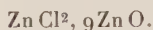
⁽¹⁾ *Mag. Pharm.*, 36, p. 45.

⁽²⁾ *Monatshefte*, t. V, p. 432.

En précipitant une solution de chlorure de zinc par KOH, Kane (1) a obtenu



L'action de l'eau sur une solution sirupeuse de chlorure de zinc donne un précipité auquel Schindler avait attribué la formule



M. André (2) lui assigne la formule



le corps étant séché sur du papier, puis dans le vide.

Cet auteur a obtenu un autre oxychlorure, de formule



en ajoutant de l'oxyde de zinc à une solution aqueuse bouillante de chlorure de zinc et en dissolvant l'excès d'oxyde au moyen d'une solution saturée à froid de chlorure d'ammonium. Cet oxychlorure, lavé à l'eau froide, se transforme en un corps de formule



Ce dernier ne renferme pas d'ammoniaque comme le précédent, qui peut en retenir environ 1 pour 100.

Enfin, en chauffant en tube scellé à 200°, pendant cinq heures, une petite quantité d'eau avec de l'oxyde de zinc et un excès de chlorure de zinc fondu, M. André a obtenu, sur les parois du tube, de petits cristaux répondant à la formule



Le même savant a déterminé les constantes thermiques

(1) *Annales*, 2^e série, t. LXXII, p. 296.

(2) *Annales*, 6^e série, t. III.

d'un certain nombre d'oxychlorures. Les voici réunies dans le Tableau suivant, extrait de l'Ouvrage de M. Berthelot ⁽¹⁾ :

Les chaleurs de formation sont calculées à partir de ZnO hydraté et H²O liquide, ZnCl² pouvant être dissous ou anhydre.

Corps étudiés.	Chaleur de dissolution dans HCl étendu.	Chaleur de formation.	
		Zn Cl ² dissous.	Zn Cl ² anhydre.
	Cal	Cal	Cal
Zn Cl ² , 3 Zn O, 5 H ² O	+ 60,7	+0,6	+16,2
Zn Cl ² , 4 Zn O, 11 H ² O	+ 76,6	+2,2	+17,8
Zn Cl ² , 5 Zn O, 8 H ² O	+ 95,6	+2,9	+18,5
Zn Cl ² , 8 Zn O, 10 H ² O	+147,6	+1,6	+17,2

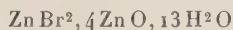
Ces nombres seront plus loin l'objet de comparaisons intéressantes.

Je rappellerai que les oxychlorures de zinc ont été l'objet d'applications industrielles de la part de divers savants, notamment Zahnkitt ⁽²⁾, Sorel ⁽³⁾ et Persoz ⁽⁴⁾.

Oxybromures.

Les oxybromures de zinc ont été découverts et étudiés par M. André ⁽⁵⁾.

L'action de l'oxyde de zinc sur le bromure en solution aqueuse à l'ébullition fournit un corps cristallisé en lamelles nacrées répondant à la formule



et décomposable par l'eau. Si l'on opère en tube scellé

⁽¹⁾ *Thermochimie*, t. II, p. 306.

⁽²⁾ *Polyt. Centrbl.*, 1858, 1292.

⁽³⁾ *Ding. Polyt. Journ.*, 139, 130.

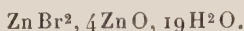
⁽⁴⁾ *Ding. Polyt. Journ.*, 167, 299.

⁽⁵⁾ *Annales*, 6^e série, t. III.

vers 200° on obtient le corps



En traitant une solution aqueuse de bromure de zinc par une quantité insuffisante d'ammoniaque il se forme un dépôt amorphe de formule



Enfin, en traitant une solution bouillante contenant 100^{gr} de bromure de zinc et 30^{gr} d'oxyde de zinc par une solution concentrée de bromure d'ammonium jusqu'à dissolution totale de l'oxyde, il se fait, par refroidissement la de liqueur filtrée, un précipité blanc, amorphe très doux au toucher, qui, séché, sur papier, correspond à la formule



Ce corps contient un peu d'ammoniaque.

Lavé à l'eau jusqu'à ce que le liquide filtré ne trouble plus le nitrate d'argent, il donne un produit représenté par la formule



Il renferme encore des traces d'ammoniaque.

D'après M. André, tous ces oxybromures se dissolvent dans la potasse et dans l'ammoniaque, mais plus difficilement que les oxychlorures et surtout à l'ébullition.

M. André a fait l'étude thermochimique de ces corps. Voici réunies les chaleurs de dissolution dans HBr étendu et les chaleurs de formation que j'ai calculées à partir des éléments (bromure anhydre ou dissous, oxyde hydraté, eau liquide) :

Corps.	Chaleur de dissolution.	Chaleur de formation.	
		Bromure anhydre.	Bromure dissous.
	Cal	Cal	Cal
$\text{Zn Br}^2, 4 \text{ Zn O}, 13 \text{ H}^2 \text{ O} \dots$	+ 77,6	+16,2	+1,2
$\text{Zn Br}^2, 4 \text{ Zn O}, 19 \text{ H}^2 \text{ O} \dots$	+ 78	+15,8	+0,8
$\text{Zn Br}^2, 6 \text{ Zn O}, 35 \text{ H}^2 \text{ O} \dots$	+108,34	+24,86	+9,86

Ces nombres seront comparés plus tard avec ceux fournis par l'oxyiodure.

Oxyiodures.

Müller ⁽¹⁾ a signalé un oxyiodure de zinc obtenu en dissolvant à chaud de l'oxyde de zinc dans une solution d'iodure de zinc. Par refroidissement, il se dépose un oxyiodure dont l'auteur n'a d'ailleurs pas indiqué la composition.

En répétant ces expériences ⁽²⁾, j'ai constaté qu'on obtenait, en réalité, un mélange d'une petite quantité d'un corps cristallisé avec de l'oxyde de zinc.

En opérant en tube scellé, les résultats sont meilleurs. On chauffe à 150°, pendant douze heures, 20^{gr} d'iodure de zinc, 20^{cc} d'eau et 0^{gr}, 2 d'oxyde de zinc.

Les parois du tube se tapissent de petits cristaux blancs qui, vus au microscope, se présentent sous la forme de lamelles hexagonales agissant sur la lumière polarisée.

On peut les séparer facilement de l'oxyde de zinc en excès formant un magma au fond du tube.

Douze tubes scellés fournissent environ 1^{gr} d'oxyiodure absolument exempt d'oxyde de zinc. On obtient, en outre, une assez forte proportion de ce corps mélangé à de l'oxyde de zinc, dont il est difficile de le séparer. L'eau mère, traitée par l'eau, donne uniquement de l'oxyde de zinc.

Les cristaux, séchés entre des feuilles de papier, puis soumis à l'analyse, ont fourni les chiffres suivants :

I.	Iode	{	18,29
		}	18,25
	Zinc	{	44,11
		}	44,18

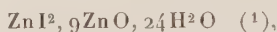
⁽¹⁾ *Journ. für prakt. Chem.*, t. XXVI p. 441; 1842.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 323.

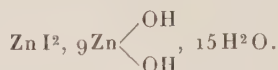
Ces mêmes cristaux, lavés à l'eau froide jusqu'à ce que les eaux de lavage ne troublent plus le nitrate d'argent, puis séchés à 100°, ont donné, à l'analyse :

		Calculé.	Trouvé.
II.	Iode.....	17,16	$\left\{ \begin{array}{l} 17,13 \\ 17,21 \end{array} \right.$
	Zinc		$\left\{ \begin{array}{l} 43,71 \\ 43,77 \end{array} \right.$

ce qui correspond au corps



ou



Le corps analysé plus haut est sans doute le même, souillé par un peu d'eau mère, riche en iodure de zinc.

L'oxyiodure de zinc semble inattaquable par l'eau bouillante; nous venons de voir qu'il en est de même pour l'eau froide. Cependant, en prolongeant l'action, la décomposition se produit.

Il se dissout aisément à froid dans la potasse et dans l'ammoniaque ainsi que dans les acides. Sous l'action de la chaleur, à 120°, la composition de ce corps n'est pas modifiée. En chauffant 0^{gr},1775 de matière pendant trois heures à cette température, je n'ai pas observé de variation de poids.

A 180°, dans un courant d'air sec, il y a décomposition et mise en liberté d'iode.

Voyons maintenant les oxyiodures obtenus par l'action ménagée de l'ammoniaque sur l'iode.

Millon a signalé un oxyiodure amorphe, obtenu en pré-

(1) Bender a signalé un oxychlorure de magnésium du même type $\text{Mg Cl}^2, 9\text{Mg O}, 24\text{H}^2\text{O}$.

cipitant une solution d'iodure de zinc par l'ammoniaque.

En répétant cette expérience ⁽¹⁾, j'ai obtenu un corps cristallin se présentant au microscope sous forme d'aiguilles très fines, enchevêtrées, et agissant sur la lumière polarisée.

On peut, du reste, s'en rendre compte aisément en regardant avec attention, à l'œil nu, les cristaux au sein de leur eau-mère et dans certaines conditions d'éclairage.

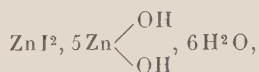
Ce corps, séché sur du papier à la presse, a donné à l'analyse les chiffres suivants :

	Calculé.	Trouvé.
Iode	27,54	$\left\{ \begin{array}{l} 27,60 \\ 27,88 \end{array} \right.$
Zinc	42,29	$\left\{ \begin{array}{l} 42,01 \\ 42,32 \end{array} \right.$

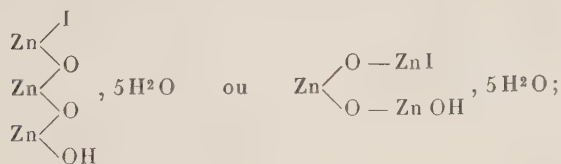
ce qui correspond à la formule



ou encore



qu'on peut représenter par la formule de constitution



ce corps renferme toujours une petite quantité d'ammoniaque.

En soumettant au contact prolongé des vapeurs ammoniacales une solution d'iodure de zinc, on obtient un

(1) *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 323.

corps cristallisé de même formule $\text{ZnI}^2, 5\text{ZnO}, 11\text{H}^2\text{O}$, et renfermant également une certaine proportion d'ammoniaque.

J'ai tenté de purifier cet oxyiodure en le soumettant à un lavage à l'alcool absolu.

Voici les chiffres obtenus à l'analyse avant (I) et après (II) le lavage à l'alcool.

	I.	II.
Iode.....	27,88	27,59

On voit que ce lavage modifie peu la composition du produit qui renferme encore, du reste, un peu d' AzH^3 .

En lavant à l'eau jusqu'à ce que les eaux de lavage ne troublent plus le nitrate d'argent, le produit final a donné à l'analyse :

Zinc.....	58,4
Iode.....	2,64

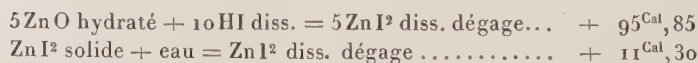
On peut admettre que ce corps, étant donnée sa faible teneur en iode, ne répond pas à une formule définie et n'est qu'un produit de décomposition de l'oxyiodure précédent, constitué par de l'oxyde de zinc retenant une petite quantité d'iode.

J'ai mesuré la chaleur de dissolution de l'oxyiodure $\text{ZnI}^2 5\text{ZnO} 11\text{H}^2\text{O}$ dans l'acide iodhydrique étendu.

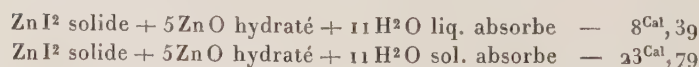
On a, vers 13° :



or on a, d'autre part :



d'où l'on déduit :



Ces chiffres, comparés aux précédents, montrent que, si les oxychlorures sont très nettement exothermiques, les oxybromures le sont beaucoup moins, alors que les oxyiodures sont endothermiques.

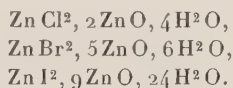
Ces faits suffisent pour expliquer la multiplicité des oxychlorures et les difficultés de formation des oxyiodures.

D'autre part, si l'on compare les sels haloïdes basiques normaux de zinc, on constate que ces corps ne répondent pas à un type défini, et que les variations dans la composition se produisent indifféremment.

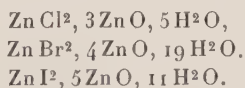
Cependant, on constate que la basicité croît en allant du chlorure au bromure et de celui-ci à l'iodure, quand on compare les sels basiques respectifs obtenus par le même procédé.

Donnons quelques exemples.

L'action de l'oxyde de zinc sur les sels haloïdes de zinc, en solution aqueuse concentrée, peut fournir, quand on opère en tube scellé, les trois corps :



De même, quand on verse dans les solutions aqueuses de sels haloïdes de zinc de l'ammoniaque en quantité insuffisante, on obtient des précipités répondant aux formules



On remarque également que la stabilité, ainsi que l'inertie en présence des réactifs, croît en allant des composés chlorés aux composés iodés.

M. André a observé que les oxybromures se dissolvent plus difficilement que les oxychlorures dans la potasse et

dans l'ammoniaque, et que, le plus souvent, il faut opérer à l'ébullition. J'ai moi-même observé que l'oxyiodure cristallisé est difficilement attaquable par l'eau, même à chaud; il faut prolonger l'action pour obtenir la destruction de la molécule.

CHAPITRE VI.

CADMIUM.

Les sels haloïdes basiques de cadmium ont été l'objet de divers travaux. C'est ainsi que M. de Schulten ⁽¹⁾ a décrit un oxychlorure et un oxybromure de cadmium cristallisés.

D'autre part M. Habermann ⁽²⁾ a obtenu un oxychlorure amorphe.

En reprenant la question, j'ai pu réussir à préparer un oxybromure et un oxyiodure cristallisés et ces deux mêmes sels à l'état amorphe.

J'ai également déterminé les constantes thermiques des trois composés amorphes, dont j'ai précisé les conditions de formation.

C'est l'histoire de ces divers corps que je vais exposer.

Oxychlorures.

M. de Schulten a obtenu un oxychlorure de cadmium cristallisé en chauffant à la température de 200°, pendant vingt-quatre à quarante-huit heures une solution de chlorure de cadmium avec du marbre.

On obtient ainsi des prismes hexagonaux striés, présentant en lumière parallèle une extinction longitudinale et fortement biréfringents.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. CVI, p. 1674.

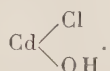
⁽²⁾ *Monatshefte für Chemie*, t. V, p. 432.

En lumière convergente on observe la croix noire des cristaux à un axe.

Le corps ainsi obtenu répond à la formule



Chauffé à 280° la perte de poids est seulement de 0,1 pour 100. Cette stabilité autorise M. de Schulten à représenter la constitution de cet oxychlorure par le schéma



L'auteur signale également qu'en chauffant, à 200°, de l'hydrate de cadmium avec une solution de chlorure de cadmium, il se produit des cristaux extrêmement petits et mélangés à des grains de forme irrégulière.

M. Habermann a obtenu une poudre blanche, cristalline, peu soluble dans l'eau bouillante en opérant de la façon suivante :

On ajoute de l'ammoniaque à une solution froide de chlorure de cadmium, tant qu'il se fait un précipité, puis on porte à l'ébullition, on lave ensuite à l'eau froide et on sèche sur de la chaux vive sous cloche.

Dans le but de déterminer les constantes thermiques de cet oxychlorure, j'ai essayé d'en préparer une certaine quantité et ces expériences ont donné lieu à plusieurs remarques intéressantes ⁽¹⁾.

J'ai tout d'abord constaté la formation simultanée d'un sel ammoniacal. Ce fait est à rapprocher de celui signalé par les auteurs qui, dans l'action de l'ammoniaque concentrée sur les sels haloïdes de cadmium en général et le chlorure en particulier, ont constaté en même temps que la production d'un sel ammoniacal la présence au sein de celui-ci d'une certaine proportion de sel basique.

(1) *Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 1022.

J'ai donc fait varier les conditions de l'expérience afin d'obtenir isolément le sel basique et le sel ammoniacal, et même dans le but d'éviter complètement la formation de ce sel ammoniacal.

Quand, pour préparer l'oxychlorure d'Habermann, on verse de l'ammoniaque à 22° dans une solution de chlorure au $\frac{1}{5}$ on obtient un mélange d'oxychlorure et de sel ammoniacal.

Si l'on emploie de l'ammoniaque à 22°, étendue de son volume d'eau, et une solution de chlorure de calcium au $\frac{1}{10}$, il se forme un précipité ne renfermant pas de sel ammoniacal, celui-ci ne prenant naissance qu'au bout d'un temps plus ou moins long dans la liqueur décantée. En limitant même strictement la proportion d'ammoniaque on peut éviter complètement sa formation.

Le sel ammoniacal, obtenu dans ces conditions, a pour composition $\text{CdCl}_2, 2\text{AzH}^3$:

	Calculé.	Trouvé.
AzH^3	15,67	14,93

Il a été depuis longtemps signalé comme produit de l'action de l'ammoniaque concentrée sur le chlorure de cadmium. Nous y reviendrons dans la suite. Le sel basique a donné à l'analyse :

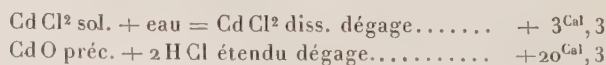
	Calculé.	Trouvé.
Chlore	21,59	21,43
Cadmium	68,05	68,27

ce qui correspond à la formule $\text{CdCl}_2, \text{CdO}, \text{H}^2\text{O}$. J'ai déterminé les constantes thermiques de ce corps.

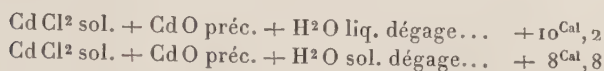
On a, vers 15°,



Or, on a, d'autre part,



d'où l'on déduit

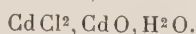


L'action prolongée de l'eau détruit ce corps en donnant des mélanges d'oxyde de cadmium et d'oxychlorure, finalement de l'oxyde.

J'ai dosé le chlore dans l'un de ces produits et j'ai trouvé

Chlore..... 16,61

ce qui indique une décomposition très nette du corps



Cette proportion tend vers zéro si l'on prolonge l'action de l'eau.

Oxybromures.

En chauffant à 200° pendant quarante-huit heures une solution aqueuse de bromure de cadmium avec du marbre, M. de Schulten (1) a obtenu un oxybromure de cadmium, répondant à la formule $\text{CdBr}_2, \text{CdO}, \text{H}^2\text{O}$, cristallisé en lamelles minces incolores, transparentes, dont l'aspect et les caractères rappellent les cristaux de gypse.

En chauffant à 200° en tube scellé, pendant quarante-huit heures de l'hydrate de cadmium avec une solution concentrée de bromure de cadmium, j'ai obtenu (2) après refroidissement, le long des parois du tube, de petits cristaux agissant sur la lumière polarisée et qui ont fourni à l'analyse les nombres suivants :

	Calculé.	Trouvé.
Brome.....	35,42	36,44
Cadmium	49,93	48,90

(1) *Loc. cit.*

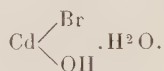
(2) *Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 1022.

Ce qui correspond à la formule



Le corps obtenu par l'action de l'oxyde sur le bromure diffère donc par 2^{mol} d'eau de l'oxybromure obtenu par M. de Schulten, en chauffant avec du marbre une solution de bromure.

L'oxybromure $\text{CdBr}^2, \text{CdO}, 3\text{H}^2\text{O}$ présente une assez grande stabilité. Sous l'influence de la chaleur, vers 120° , il ne s'altère pas et l'eau ne le décompose qu'assez lentement, même à chaud. Il se dissout facilement dans les acides et est détruit par les alcalis; on peut représenter sa formule de constitution par le schéma



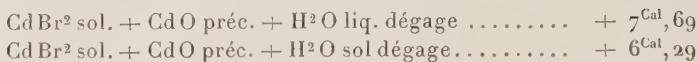
L'action de l'ammoniaque diluée sur une solution de chlorure de cadmium ayant fourni à M. Habermann un oxychlorure dont j'ai précisé les conditions de formation, indépendamment du chlorure ammoniacal $\text{CdCl}^2, 2\text{AzH}^3$, il était facile de prévoir la formation dans les mêmes conditions d'un oxybromure de cadmium. C'est ce que l'expérience a vérifié en effet.

Pour préparer ce corps ⁽¹⁾ on verse, dans une solution aqueuse de bromure de cadmium au $\frac{4}{10}$, de l'ammoniaque à 22° , préalablement étendue de son volume d'eau, tant qu'il se forme un précipité. On porte le tout à l'ébullition, on maintient pendant quelques minutes à cette température et on laisse refroidir. Le précipité se rassemble sans difficulté, on décante le liquide, on lave rapidement à l'eau froide et l'on filtre.

Le précipité, séché d'abord sur du papier, puis sous

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 1022.

d'où l'on déduit pour la chaleur de formation



On remarquera que la chaleur de formation de l'oxybromure est inférieure à celle de l'oxychlorure.

Cependant toutes deux sont exothermiques, nous verrons plus loin que l'oxyiodure se forme, à partir d'éléments identiques, avec absorption de chaleur.

Oxyiodures.

En faisant agir le marbre sur une solution d'iodure de cadmium, on n'obtient pas d'oxyiodure. Ce fait avait déjà été signalé par M. de Schulten.

En chauffant pendant quarante-huit heures à 200°, en tube scellé, de l'oxyde de cadmium avec une solution concentrée d'iodure de cadmium, j'ai obtenu ⁽¹⁾ un magma cristallin composé d'iodure et d'oxyiodure de cadmium. Ce dernier corps se présente sous forme de beaux cristaux, qu'on peut isoler en traitant la masse par une petite quantité d'eau, qui dissout l'iodure et laisse isolé le sel basique insoluble dans ce solvant.

Les rendements sont extrêmement faibles.

Les cristaux d'oxyiodure possèdent l'éclat gras, ils agissent sur la lumière polarisée. En lumière parallèle, les cristaux présentent une extinction parallèle à l'axe longitudinal. En lumière convergente, on observe une lemniscate. Le cristal est biréfringent à axes très écartés.

L'oxyiodure de cadmium répond à la formule



comme le montrent les chiffres ci-après :

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 1022.

	Calculé.	Trouvé.
Iode.	46,35	$\left\{ \begin{array}{l} 44,65 \\ 46,62 \end{array} \right.$
Cadmium.....	40,87	41,07

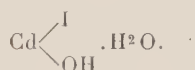
On remarquera que l'oxyiodure de cadmium cristallisé a la même formule que l'oxybromure obtenu par le même procédé et que tous deux diffèrent de l'oxychlorure correspondant par deux molécules d'eau.

L'oxyiodure de cadmium cristallisé est peu attaquable par l'eau. Il ne s'altère que par un contact prolongé, même à chaud. Porté à 120° dans un courant d'air sec, privé d'acide carbonique, il ne varie pas.

La même expérience effectuée dans un courant d'azote conduit au même résultat.

Il se dissout dans les acides étendus et dans les alcalis.

On voit que ce corps offre les plus grandes analogies avec l'oxybromure correspondant, sauf cependant qu'il présente une plus grande inertie vis-à-vis de l'eau. On peut représenter sa constitution par le schéma



L'ammoniaque ajoutée à une solution d'iodure de cadmium peut donner naissance à un sel basique, ou à un sel ammoniacal, ou encore à un mélange des deux; enfin, on peut obtenir seulement de l'oxyde de cadmium hydraté.

Ces divers corps se forment séparément quand on opère à des dilutions convenables. Ici encore on se trouve en face des mêmes conditions de formation que pour l'oxychlorure d'Habermann et l'oxybromure étudiés plus haut.

Ainsi, quand on ajoute de l'ammoniaque concentrée à une solution d'iodure de cadmium au $\frac{1}{5}$ et même au $\frac{1}{7}$, on obtient en même temps un sel basique et un sel ammoniacal. En opérant avec une solution d'iodure au $\frac{1}{10}$ et de

l'ammoniaque à 22° étendue de son volume d'eau, on obtient un précipité de sel basique et fort peu de sel ammoniacal, qui se dépose dans l'eau-mère longtemps après. L'iodure ammoniacal obtenu dans ces conditions répond à la formule $\text{CdI}^2, 2\text{AzH}^3$.

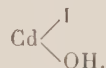
	Calculé.	Trouvé.
AzH^3	8,5	8,7

Le précipité obtenu plus haut, lavé avec précaution à l'eau froide par décantation puis séché sur du papier et enfin sous cloche, a donné à l'analyse les nombres suivants :

	Calculé.	Trouvé.
Iode.....	49,63	49,77
Cadmium.....	43,75	43,54

ce qui correspond à la formule $\text{CdI}^2, \text{CdO}, \text{H}^2\text{O}$.

Ce corps est décomposé par un contact prolongé avec l'eau froide, l'eau chaude le décompose instantanément. On peut représenter sa constitution par le schéma

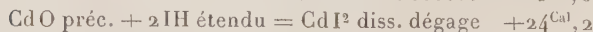


J'ai déterminé ses constantes thermiques.

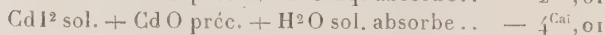
On a, vers 13°,



Or on a, d'autre part,



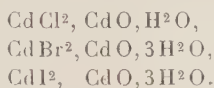
d'où l'on déduit, pour la chaleur de formation,



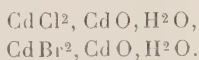
On remarquera que la formation de l'oxyiodure corres-

pond à une légère absorption de chaleur alors que la formation de l'oxychlorure et de l'oxybromure correspondants est de nature exothermique.

En résumé, l'action de l'oxyde de cadmium sur les sels haloïdes de cadmium fournit 3 corps cristallisés

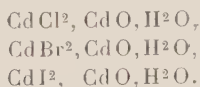


En présence de l'eau et du marbre les sels haloïdes de cadmium ne donnent pas d'oxyiodure, mais ont fourni à M. de Schulten deux corps cristallisés

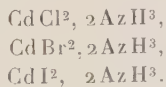


En faisant agir de l'ammoniaque convenablement diluée sur une solution suffisamment étendue de sel haloïde de cadmium on obtient :

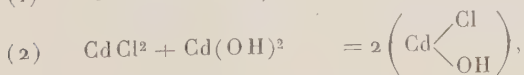
1° Les sels basiques amorphes



2° Les sels ammoniacaux cristallisés



En prenant comme exemple le composé chloré, on peut expliquer la formation de ces corps par les équations suivantes :



On obtient donc en somme trois corps solides : l'hydrate et l'oxychlorure de cadmium, ainsi que le sel ammoniacal chloré; tandis que la liqueur peut renfermer du chlorure de cadmium, de l'ammoniaque et du chlorure d'ammonium suivant les proportions relatives des éléments.

Il y a lieu de faire remarquer que, dans l'action de l'ammoniaque sur les sels de cadmium dissous, les proportions de sel basique obtenues vont en décroissant de l'oxychlorure à l'oxyiodure, tandis qu'au contraire les proportions de sel ammoniacal vont en croissant du chlorure à l'iodure. Le chlorure paraît donc donner plus facilement un sel basique qu'un sel ammoniacal, et c'est l'inverse qui aurait lieu pour l'iodure.

DEUXIÈME PARTIE.

COMBINAISONS AMMONIACALES.

La décomposition par l'eau de certains chlorures et bromures ammoniacaux de zinc a permis d'obtenir quelques combinaisons basiques, j'ai tenté d'appliquer cette méthode aux iodures ammoniacaux de zinc et aux combinaisons ammoniacales du cadmium.

J'ai complété les données thermiques concernant les combinaisons ammoniacales du zinc et j'ai déterminé ces constantes encore inconnues en ce qui concerne les combinaisons du cadmium.

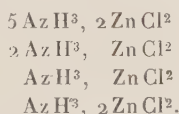
J'ai fait précéder l'exposé de mes recherches sur les combinaisons ammoniacales dérivées de ces métaux de l'histoire résumée des combinaisons antérieurement décrites.

CHAPITRE I.

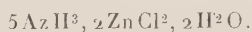
ZINC.

Composés chlorés.

I. *Chlorures ammoniacaux*. — En négligeant l'eau, on peut considérer quatre types principaux



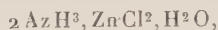
Le premier type comprend le composé



Divers ⁽¹⁾ l'obtient en dissolvant du chlorure de zinc dans l'ammoniaque, puis en faisant passer du gaz ammoniac jusqu'à refus. Il se forme un précipité qu'on dissout à chaud et qui cristallise par refroidissement.

M. André ⁽²⁾ a déterminé sa chaleur de formation.

Le second type comprend le composé



qui cristallise par refroidissement de la solution obtenue en dirigeant un courant de gaz ammoniac à travers une solution chaude et concentrée de chlorure de zinc jusqu'à ce que le précipité formé soit redissous (Kane) ⁽³⁾. Le sel ainsi obtenu est cristallisé en tables. Par évaporation Kane obtenait un sel prismatique



⁽¹⁾ *Chem. News*, t. XVIII, p. 13.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 903.

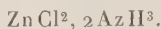
⁽³⁾ *Annales de Phys. et de Chim.*, 2^e série, t. LXXII, p. 290.

M. André en employant cette méthode, a préparé le corps

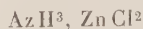


dont il a déterminé la chaleur de formation.

D'après M. Dehérein le sel obtenu par Kane serait anhydre et répondrait à la formule



Le troisième type



comprend ce corps et trois hydrates.

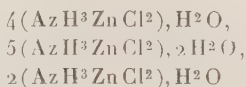
Le composé anhydre a été préparé de différentes manières; Kane l'obtient dans l'évaporation lente des eaux-mères du chlorure diammoniacal et dans la décomposition à 150° de ce même composé.

Ritthausen ⁽¹⁾ le signale comme un des produits de l'action du zinc sur le chlorure d'ammonium en solution concentrée.

Il se forme en cristaux très nets sur le zinc de la pile Leclanché (Priwoznik) ⁽²⁾.

Marignac, qui a mesuré les cristaux, considère ce corps comme anhydre ainsi que Ritthausen, alors que Kane admet une molécule d'eau.

Les hydrates

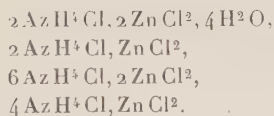


ont été obtenus par M. André : le premier, comme nous l'avons dit, en employant une méthode analogue à celle de Kane; le second et le troisième prennent naissance dans l'action de l'oxyde de zinc sur une solution de sel ammoniac.

⁽¹⁾ *J. für prakt. Chem.*, t. LX, p. 473.

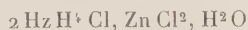
⁽²⁾ *Berichte Chem. Ges.*, p. 612; 1876.

II. *Chlorures de zinc et d'ammonium*. — Le chlorure de zinc donne avec le chlorure d'ammonium plusieurs chlorures doubles cristallisés :



Hantz ⁽¹⁾ a obtenu le premier, et Pierre ⁽²⁾ puis Rammeisberg ⁽³⁾ ont préparé le second par mélange des solutions des deux sels en proportions convenables.

Le composé



a été obtenu par Schindler ⁽⁴⁾ dans l'action de l'oxyde de zinc sur le sel ammoniac. M. André attribue à ce corps, seulement $\frac{4}{3}$ de molécule d'eau.

Le composé



s'obtient par mélange des solutions des sels composants en proportions convenables (Marignac) ou dans les eaux-mères du corps précédent.

M. Dehérain ⁽⁵⁾ a obtenu le corps



en dissolvant dans HCl le chlorure diammoniacal.

III. *Oxychlorures ammoniacaux*. — Il en existe un certain nombre, la plupart décrits par M. André ⁽⁶⁾ et

⁽¹⁾ *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXVI, p. 287.

⁽²⁾ *Annales de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XVI, p. 250.

⁽³⁾ *Ann. de Pogg.*, t. XCIV, p. 567.

⁽⁴⁾ *Mag. der Pharm.*, t. XXXVI, p. 47.

⁽⁵⁾ *Thèse de doctorat*, 1859.

⁽⁶⁾ *Annales de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. III.

pouvant être représentés sauf un par la formule générale

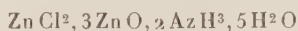


On les obtient de diverses manières :

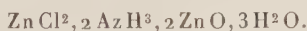
1° En dissolvant du chlorure de zinc dans l'ammoniaque. On obtient ainsi



2° Par l'action de l'eau sur les chlorures ammoniacaux, on obtient



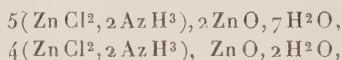
et



3° En dissolvant de l'oxyde de zinc dans une solution aqueuse de chlorure de zinc et de chlorure d'ammonium, on obtient



Par une méthode analogue M. André a obtenu

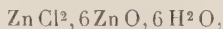


chlorures doubles basiques de zinc et d'ammonium.

IV. *Oxychlorures provenant des chlorures ammoniacaux.* — α . En traitant par un excès d'eau le chlorure ammoniacal $2 \text{Zn Cl}^2, 4 \text{Az H}^3, \text{H}^2 \text{O}$, M. André a obtenu



Kane (¹), dans les mêmes conditions, avait eu



qu'on peut encore préparer en faisant agir Az H^3 sur

(¹) *Annales*, t. LXXII, p. 296.

ZnCl² dissous jusqu'à dissolution du précipité qui se forme au début (1).

β. L'action de l'eau sur les composés

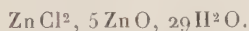


a fourni au même auteur des oxychlorures encore plus basiques.

γ. Enfin, en précipitant par l'eau le liquide résultant de la dissolution de l'oxyde de zinc dans l'eau chargée de sel ammoniac et de chlorure de zinc, M. Andréa obtenu le corps



ayant la même formule que les oxychlorures de Kane et Schindler et donnant, après lavage à l'eau froide, le corps



Composés bromés.

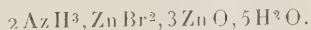
I. *Bromures ammoniacaux.* — Rammelsberg en a décrit un, ZnBr², 2AzH³, qui fixe une molécule d'eau d'après M. André.

Ce savant a obtenu les autres bromures ammoniacaux dans les mêmes conditions que les chlorures.

α. L'action de l'oxyde de zinc sur le bromure d'ammonium lui a fourni ZnBr², 2AzH³, $\frac{4}{3}$ H²O; soit



Traité par l'eau à 200° en tube scellé il donne .



β. En dissolvant ZnBr² dans l'ammoniaque froide et en excès on obtient



altérable très rapidement par l'eau.

(1) Graham Otto, 5^e édit., t. III, p. 779.

γ. On obtient le composé



en faisant passer un courant d' AzH^3 dans une dissolution concentrée de Zn Br^2 jusqu'à redissolution du précipité.

δ. Dans une dissolution de bromure de zinc dans l'ammoniaque refroidie, on fait passer un courant d' AzH^3 jusqu'à formation d'un précipité cristallin abondant. On chauffe légèrement pour redissoudre. Par refroidissement on obtient des cristaux de



facilement décomposés par l'eau.

II. *Bromure double de zinc et d'ammonium.* — On obtient



par le mélange des solutions des composants en proportions convenables.

III. *Oxybromure de zinc ammoniacal.* — Comme on l'a déjà vu ce corps $\text{Zn Br}^2, 2 \text{AzH}^3, 3 \text{ZnO}, 5 \text{H}^2\text{O}$ s'obtient en traitant par l'eau à 200° , en tube scellé, le sel ammoniacal $3(\text{Zn Br}^2, 2 \text{AzH}^3), \text{H}^2\text{O}$.

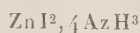
Sauf l'exception que nous venons de signaler, les diverses combinaisons trouvées sont décomposées par l'eau avec formation d'oxyde de zinc, contrairement à ce qui se passe avec la plupart des composés chlorés.

Composés iodés.

Iodures ammoniacaux. — Le gaz ammoniac réagit sur l'iodure de zinc avec dégagement de chaleur en donnant un composé dont la formule n'est pas fixée d'une manière très nette. Certains auteurs écrivent $\text{Zn I}^2, 5 \text{AzH}^3$; d'autres $\text{Zn I}^2, 6 \text{AzH}^3$. Mes analyses tendraient plutôt vers la formule $\text{Zn I}^2, 5 \text{AzH}^3$.

Quoi qu'il en soit, j'ai constaté que, sous l'influence de l'eau, ce corps se décompose en donnant uniquement de l'oxyde de zinc.

D'autre part, en chauffant ce corps en tube scellé avec une petite quantité d'eau, j'ai obtenu le composé



qui va maintenant nous occuper.

Quand on projette de l'iodure de zinc dans une solution ammoniacale concentrée, le liquide s'échauffe très fortement, l'iodure de zinc se dissout et par refroidissement il se dépose des prismes rectangulaires répondant à la formule $\text{ZnI}^2, 4\text{AzH}^3$. Si l'on ajoute un excès d'iodure de zinc et que l'on chauffe pour achever la dissolution, on obtient de magnifiques cristaux présentant la même composition et décrits par Rammelsberg.

J'ai pensé que si l'on faisait agir l'iodure de zinc sur l'ammoniaque refroidie dans un mélange de glace et de sel, les produits obtenus présenteraient peut-être une composition différente.

Dans ces conditions, la température du liquide ne montant guère au-dessus de zéro, il se forme une poudre blanche amorphe qui devient cristalline par un contact prolongé avec l'ammoniaque.

Les cristaux obtenus ainsi donnent à l'analyse les nombres suivants, correspondant au corps $\text{ZnI}^2, 4\text{AzH}^3$:

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
Iode.....	65,63	65,41	64,98
Zinc.....	16,80	16,61	16,83
AzH ³	17,57	17,35	17,14

L'iodure de Rammelsberg m'avait donné

Iode.....	64,99
Zinc.....	16,94
AzH ³	17,18

Ces deux corps sont donc identiques quoique leur forme cristalline semble différente au premier abord. Ils agissent tous deux sur la lumière polarisée. L'opacité des cristaux, obtenus à froid, n'a pu permettre de pousser plus loin l'examen cristallographique.

J'ai essayé d'obtenir des cristaux plus nets en opérant d'une manière un peu différente. La poudre obtenue par l'action de ZnI^2 sur l'ammoniaque refroidie est dissoute dans son eau-mère, à la température la plus basse possible. Dans ces conditions, il se dépose, par refroidissement, des cristaux assez nets et présentant, au moins apparemment, des facettes octaédriques. Or ces cristaux n'appartiennent pas au système cubique, car ils agissent sur la lumière polarisée. Toute mesure d'angles est d'ailleurs rendu difficile, sinon impossible, par suite de l'opacité de ces cristaux, qui se ternissent dès qu'on les sort de l'eau-mère. Ils donnent à l'analyse les nombres suivants :

Iode.....	65,46
Zinc.....	17,11
Az H^3	17,65

Ce corps possède donc la même composition que l'iode de Rammelsberg.

Enfin j'ai dissous dans un excès d'ammoniaque la poudre formée par l'action de ZnI^2 sur l'ammoniaque refroidie, et j'ai abandonné la solution pendant plusieurs mois en vase clos. Il se dépose alors, dans ces conditions, de gros cristaux agissant sur la lumière polarisée et renfermant

Iode.....	64,73
Zinc.....	17,10
Az H^3	17,22

En résumé, les quatre corps obtenus dans les conditions différentes exposées ci-dessus présentent une composition sensiblement constante et répondant à la formule

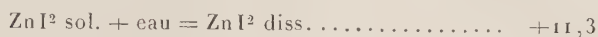


J'ai déterminé la chaleur de dissolution de ce corps dans l'acide iodhydrique étendu.

On a, vers 17° :



on a d'autre part



d'où l'on déduit la chaleur de formation



L'action de l'eau sur le composé $\text{Zn I}^2, 4\text{Az H}^3$ ne fournit pas d'oxyiodure; il y a, comme pour $\text{Zn I}^2, 5\text{Az H}^3$, formation d'oxyde de zinc aussi bien à froid qu'à 150°, pendant six heures, en tube scellé.

L'action du gaz ammoniac sur l'iodure de zinc dissous donne, comme nous l'avons vu, un oxyiodure (1).

J'ai étudié également l'action de l'oxyde de zinc sur l'iodure d'ammonium en solution aqueuse concentrée. On chauffe 30^{gr} d'oxyde de zinc avec 100^{gr} d'iodure d'ammonium dissous dans son poids d'eau, on filtre; il se dépose, pendant le refroidissement, des cristaux qui ont donné à l'analyse :

	Calculé.	Trouvé.
Iode.....	69,5	69,1
Zinc.....	17,8	17,57
Az H ³	7,7	8,1

ce qui correspond à la formule



Ce composé ammoniacal, traité par l'eau comme les précédents, donne de l'oxyde de zinc et pas d'oxyiodure.

(1) P. 40.

Il semble résulter de ces faits que, si l'action de l'eau sur les chlorures de zinc ammoniacaux fournit soit des oxychlorures, soit des oxychlorures ammoniacaux, la réaction déjà moins nette avec les bromures ne permet d'obtenir qu'un seul oxybromure ammoniacal, tandis que les iodures ammoniacaux, par leur décomposition en présence de l'eau, donnent seulement naissance à de l'oxyde de zinc.

On remarquera également que, à mesure qu'on s'éloigne du chlore pour passer à l'iode, par l'intermédiaire du brome, les composés ammoniacaux obtenus, deviennent de moins en moins nombreux. Et lorsque les diverses modifications apportées dans la préparation d'un composé chloré permettent d'obtenir des composés différents, ces variations ont beaucoup moins d'influence sur la composition des composés bromés et ne paraissent pas devoir intervenir dans la formation des composés iodés.

Ces faits, ainsi mis en évidence, suffisent à expliquer la rareté des composés iodés relativement aux composés bromés et surtout aux composés chlorés, quoique l'on ait eu recours dans chaque cas aux mêmes modes de génération.

CHAPITRE II.

CADMIUM.

J'ai constaté plus haut, dans l'action de l'ammoniaque sur les sels haloïdes de cadmium dissous, la formation simultanée de sel basique et de sel ammoniacal. Il était intéressant :

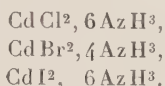
1° De reprendre l'étude des diverses combinaisons ammoniacales du cadmium, chlorées, bromées ou iodées, de manière à préciser leurs conditions de formation ;

2° D'examiner sur eux l'action de l'eau ;

3° De déterminer les constantes thermiques de ces combinaisons ammoniacales.

Cette étude sera divisée en plusieurs parties dans chacune desquelles on étudiera, pour les trois ordres de composés, l'action de l'ammoniacque en faisant varier les conditions de l'expérience.

1° *Action du gaz ammoniac sur les sels de cadmium.* — Sous l'action du gaz ammoniac, Croft (1) a pu obtenir les combinaisons suivantes, toutes à l'état pulvérulent :



D'après Croft le chlorure ammoniacal, exposé à l'air, perd AzH^3 et donne $\text{CdCl}_2, 2\text{AzH}^3$.

Schüler (2) a également obtenu le sel $\text{CdCl}_2, 6\text{AzH}^3$ en dissolvant CdCl_2 dans un excès d'ammoniacque et en ajoutant peu à peu de l'acide chlorhydrique étendu qui précipite le composé sous forme de poudre cristalline.

Le bromure de cadmium donne, sous l'influence du gaz ammoniac le composé $\text{CdBr}_2, 4\text{AzH}^3$ (Rammelsberg) (3) qui, chauffé, perd tout son gaz ammoniac.

Dans les mêmes conditions avec l'iodure on obtient $\text{CdI}_2, 6\text{AzH}^3$ qui perd tout son ammoniac quand on le chauffe à l'air.

La formation du chlorure ammoniacal se fait à froid et avec dégagement de chaleur. Pour le bromure la combinaison se fait encore assez bien, sans l'intervention d'une énergie étrangère.

Avec l'iodure, il faut opérer à une douce chaleur.

L'eau décompose ces divers corps en donnant de l'oxyde de cadmium, mais pas de sels basiques.

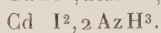
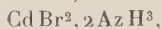
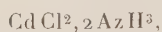
2° *Action de l'ammoniacque sur les sels de cadmium.*

(1) *Philos. Mag.*, t. XXI, p. 355.

(2) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXXVII, p. 34.

(3) *Pogg. Ann.*, t. LV, p. 241.

— En dissolvant les sels haloïdes de cadmium dans l'ammoniaque, on obtient les composés suivants :



Nous avons vu plus haut que ces corps prennent naissance, en même temps que les sels basiques, dans l'action de l'ammoniaque étendue sur les sels de cadmium dissous, et nous avons indiqué les proportions à employer pour éviter la formation simultanée du sel basique et du sel ammoniacal.

Ces résultats vérifient le fait, énoncé par certains auteurs, de la présence de sels basiques dans les sels ammoniacaux obtenus par l'action de l'ammoniaque sur les sels de cadmium.

Croft conseille, pour éviter la formation d'oxychlorure, d'évaporer spontanément la solution saturée de chlorure de cadmium dans l'ammoniaque.

Inaltérable à l'air, le corps $\text{Cd Cl}^2, 2 \text{Az H}^3$ se décompose sous l'influence de la chaleur en perdant entièrement son ammoniaque d'après von Hauer ⁽¹⁾, tandis que Kwasnik admet une perte de la moitié seulement.

D'après Croft ⁽²⁾ il y aurait également disparition d'une petite quantité de chlorhydrate d'ammoniaque et formation de sous-chlorure.

J'ai déterminé les constantes thermiques du chlorure de cadmium ammoniacal.

On a, vers 16°,



⁽¹⁾ *Ann. Pogg.*, LV, 241.

⁽²⁾ *Philos. Mag.*, t. XXI, p. 355.

Or on a, d'autre part,

$\text{Cd Cl}^2 \text{ sol.} + \text{eau} = \text{Cd Cl}^2 \text{ diss.} \text{ dégage} \dots\dots\dots$	$+ 3,3$
$2 \text{Az H}^3 \text{ gaz} + \text{eau} = 2 \text{Az H}^3 \text{ diss.} \text{ dégage} \dots\dots\dots$	$+ 17,6$
$2 \text{Az H}^3 \text{ diss.} + 2 \text{Cl H} \text{ diss.} = 2 \text{Az H}^1 \text{ Cl diss.} \text{ dég.} \dots\dots\dots$	$+ 24,9$
$\text{Cd Cl}^2 \text{ diss.} + \text{Az H}^1 \text{ Cl diss.} \text{ dégage} \dots\dots\dots$	$0,0$

d'où l'on déduit, pour la chaleur de formation,

$\text{Cd Cl}^2 \text{ sol.} + 2 \text{Az H}^3 \text{ gaz} \text{ dégage} \dots\dots\dots$	$+ 37,24$
--	-----------

En traitant par l'eau, en grande quantité, le composé $\text{Cd Cl}^2, 2 \text{Az H}^3$, on obtient de l'oxyde de cadmium.

J'ai examiné l'action de l'eau en petite quantité, en tube scellé, à 200° . Dans ces conditions, la décomposition est limitée et l'on obtient un mélange d'oxyde et du composé ammoniacal générateur.

Le bromure de cadmium ammoniacal $\text{Cd Br}^2, 2 \text{Az H}^3$ se forme dans les mêmes conditions que le chlorure. Croft l'a obtenu en dissolvant Cd Br^2 dans une solution aqueuse chaude ammoniacale. Par refroidissement, la liqueur laisse déposer une poudre grenue, cristalline.

Rammelsberg l'a obtenu en soumettant à l'évaporation une solution saturée de bromure de cadmium additionnée d'un excès d'ammoniaque.

Enfin, j'ai retiré ce corps des eaux-mères de l'oxybromure obtenu par l'action de l'ammoniaque étendue sur une solution étendue de bromure de cadmium.

Sous l'influence de la chaleur, ce composé perd la totalité de son gaz ammoniac.

J'ai déterminé les constantes thermiques de ce corps.

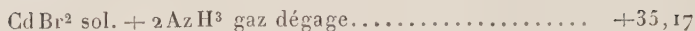
On a, vers 15° ,

$\text{Cd Br}^2, 2 \text{Az H}^3 + 2 \text{H Br} \text{ dégage} \dots\dots\dots$	$+ 7,77$
--	----------

Or, d'autre part, on a

$\text{Cd Br}^2 + \text{eau} = \text{Cd Br}^2 \text{ diss.} \dots\dots\dots$	$+ 0,44$
$2 \text{Az H}^3 \text{ gaz} + \text{eau} = 2 \text{Az H}^3 \text{ diss.} \dots\dots\dots$	$+ 17,6$
$2 \text{Az H}^3 \text{ diss.} + 2 \text{H Br} \text{ diss.} = 2 \text{Az H}^1 \text{ Br diss.} \text{ dégage} \dots\dots\dots$	$+ 24,9$
$\text{Cd Br}^2 \text{ diss.} + \text{Az H}^1 \text{ Br diss.} \text{ dégage} \dots\dots\dots$	$0,0$

d'où l'on déduit, pour la chaleur de formation,



Avec l'eau, il y a destruction du composé et formation d'oxyde de cadmium.

En tube scellé, vers 200°, j'ai observé les mêmes phénomènes qu'avec le composé chloré, c'est-à-dire une décomposition limitée avec production d'un mélange d'oxyde et de bromure ammoniacal générateur.

L'iodure de cadmium ammoniacal $\text{Cd I}^2, 2 \text{Az H}^3$ a été obtenu, par Rammelsberg, par dissolution de l'iodure de cadmium dans l'ammoniaque chaude. La liqueur refroidie laisse déposer des petits cristaux incolores.

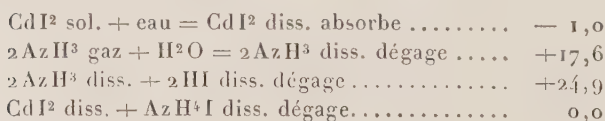
J'ai retiré ce corps des eaux-mères de la préparation de l'oxyiodure obtenu par l'action de l'ammoniaque étendue sur une solution d'iodure de cadmium.

Chauffé, cet iodure ammoniacal perd tout son gaz ammoniac et laisse de l'iodure pur. L'eau le détruit avec production d'oxyde de cadmium. En tube scellé, j'ai observé une décomposition limitée, comme avec les composés chlorés et bromés. J'ai déterminé les constantes thermiques de ce corps:

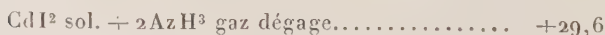
On a, vers 15°,



Or on a, d'autre part,

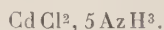


d'où l'on déduit,



3° Action du gaz ammoniac sur les sels de cadmium

dissous. — En faisant dissoudre du chlorure de cadmium, dans une solution ammoniacale constamment traversée par un courant de gaz ammoniac, M. André ⁽¹⁾ a obtenu, par un refroidissement énergique de la liqueur, de petits cristaux



Une autre préparation a fourni le composé hydraté



très altérable à l'air et perdant Az H^3 par élévation de température.

Si l'on fait dissoudre dans l'eau ammoniacale le précipité obtenu précédemment, on voit se former par refroidissement de gros cristaux octaédriques brillants, perdant leur éclat dès qu'ils sont séparés de leur eau de cristallisation et répondant à la formule



D'après l'auteur, la décomposition de ces chlorures en tube scellé ne donne pas d'oxychlorures composés, mais un peu d'oxychlorure de cadmium et de sel ammoniac.

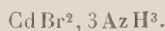
Kwasnik, en faisant passer un courant de gaz ammoniac dans du chlorure de cadmium en solution dans l'alcool absolu, a obtenu un précipité microcristallin, insoluble dans un excès d'ammoniaque et renfermant $\text{Cd Cl}^2, 2 \text{ Az H}^3$.

En faisant passer un courant de gaz ammoniac dans une solution ammoniacale de bromure de cadmium, il se dépose peu à peu des cristaux brillants extrêmement réfringents, mais perdant leur éclat au contact de l'air et exhalant, après dessiccation, une forte odeur ammoniacale. Ce corps m'a fourni à l'analyse les nombres suivants :

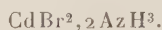
⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. CIV, p. 908.

	Calculé.	Trouvé.
Brome.....	49,53	49,47
Cadmium.....	34,6	34,35
AzH ³	14,81	15,70

ce qui correspond au corps



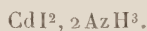
Certaines expériences m'ont conduit au corps



En opérant de la même manière avec l'iodure de cadmium, j'ai obtenu un corps très bien cristallisé, très réfringent, devenant opaque à l'air et fournissant à l'analyse, après dessiccation entre des feuilles de papier, les nombres suivants :

	Calculé.	Trouvé.
Iode.....	63,5	63,1
AzH ³	8,5	8,5

ce qui correspond au corps



On voit que, contrairement à ce qui se produit avec le chlorure et le bromure, l'action du gaz ammoniac sur l'iodure de cadmium dissous est identique à celle de l'ammoniaque aqueuse concentrée.

4° *Action de l'oxyde de cadmium sur les sels haloïdes d'ammonium.* — L'oxyde anhydre ou hydraté de cadmium se dissout dans le chlorure d'ammonium (Wittstein, von Hauer). Il se dégage de l'ammoniaque; puis la liqueur, filtrée et évaporée à chaud, donne un dépôt cristallin formé d'un mélange de sel ammoniac et de chlorure de cadmium en proportions quelconques.

Cependant, en prolongeant l'expérience, j'ai pu obtenir

dans les eaux-mères deux sels bien cristallisés : le premier hydraté



le second anhydre



alors que, dans les mêmes conditions, Wells ⁽¹⁾ n'avait pu obtenir que le sel anhydre.

Le premier de ces corps cristallise en aiguilles déliées, très brillantes, associées en groupes serrés, inaltérables dans l'air sec.

Le second a été décrit autrefois par von Hauer qui l'obtenait en laissant évaporer un mélange des deux solutions de chlorure d'ammonium et de chlorure de cadmium.

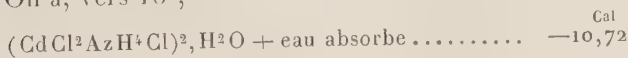
Le sel $(\text{CdCl}_2\text{CdO})^2, \text{H}_2\text{O}$ que j'ai obtenu a donné à l'analyse les chiffres suivants :

	Calculé.	Trouvé.
Chlore.....	43,38	44,02
Cadmium.....	45,62	46,12
AzH ³	7,33	6,42

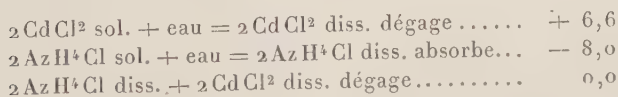
Il est soluble dans l'eau et peut recristalliser de sa dissolution.

J'ai mesuré sa chaleur de dissolution dans l'eau.

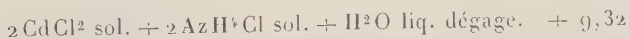
On a, vers 16°,



Or on a, d'autre part,



d'où l'on déduit



(1) *Amer. Journ.*, t. IX, p. 304.

Le sel anhydre, $\text{CdCl}^2, 4\text{AzH}^1\text{Cl}$, a été obtenu par Wells dans les produits de l'action de CdO sur une solution aqueuse de chlorure d'ammonium et par von Hauer dans l'eau-mère du sel hydraté $(\text{CdCl}^2\text{AmCl})^2, \text{H}^2\text{O}$ obtenu par mélange des deux solutions de sel de cadmium et de sel ammoniac.

Ce dernier auteur l'a encore obtenu en évaporant une solution de chlorure de cadmium en présence d'un excès de sel ammoniac.

Le corps $\text{CdCl}^2, 4\text{AzH}^1\text{Cl}$ a donné à l'analyse :

	Calculé.	Trouvé.
Chlore.....	53,65	53,15
Cadmium.....	28,21	28,48
AzH^3	18,14	18,07

Il se présente sous la forme de rhomboédres volumineux transparents d'un grand éclat, solubles dans l'eau et pouvant recristalliser de la dissolution.

J'ai déterminé la chaleur de dissolution de ce corps dans l'eau.

On a, vers 15° ,

$\text{CdCl}^2, 4\text{AzH}^1\text{Cl} + \text{eau}$ absorbe..... $-13,7^{\text{Cal}}$

Or, d'autre part, on a

$\text{CdCl}^2 \text{ sol.} + \text{eau} = \text{CdCl}^2 \text{ diss.}$ dégage..... $+ 3,3$
 $4\text{AzH}^1\text{Cl sol.} + \text{eau} = 4\text{AmCl diss.}$ absorbe... $-16,0$
 $\text{CdCl}^2 \text{ diss.} + 4\text{AmCl diss.}$ dégage..... $0,0$

d'où l'on déduit

$\text{CdCl}^2 \text{ sol.} + 4\text{AzH}^1\text{Cl sol.}$ dégage..... $+ 1,05$

En faisant agir l'oxyde de cadmium sur une solution bouillante de bromure d'ammonium, j'ai d'abord obtenu des mélanges de composition variable et indéterminée :

	I.	II.
Cadmium.....	37,90	30,64

Dans les eaux-mères, il se forme deux sortes de cristaux : des fines aiguilles allongées et des gros cristaux prismatiques paraissant appartenir au système triclinique.

Les aiguilles ont été identifiées avec le sel double



obtenu antérieurement par mélange des solutions de bromure de cadmium et de bromure d'ammonium en proportions convenables. Ce corps a donné à l'analyse :

	Calculé.	Trouvé.
Brome.....	63,3	64,06
Cadmium	29,55	29,86
AzH ³	4,4	4,1

J'ai déterminé sa chaleur de dissolution dans l'eau.

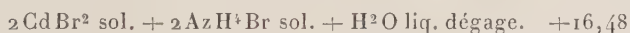
On a, vers 16°,



Or, d'autre part,

2CdBr ² sol. + eau = 2CdBr ² diss. dégage.....	+ 0,88
2AzH ⁴ Br sol. + eau = 2AzH ⁴ Br diss. absorbe..	- 8,8
2AzH ⁴ Br diss. + 2CdBr ² diss. dégage.....	0,0

d'où l'on déduit



Eder ⁽¹⁾ a étudié la solubilité de ce corps dans l'alcool et dans l'éther.

Les gros cristaux anorthiques ont donné à l'analyse les résultats suivants :

	Calculé.	Trouvé.
Brome.....	72,28	72,23
Cadmium	16,86	17,16
AzH ³	10,24	10,12

(¹) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXVII, p. 109.

ce qui correspond à la formule



Je n'ai pu obtenir suffisamment de matière pour faire l'étude thermochimique de ce corps qui n'avait pas encore été signalé.

Les analyses ont porté sur des cristaux triés à la pince.

J'arrive maintenant aux iodures doubles de cadmium et d'ammonium.

Dans l'action de l'oxyde de cadmium sur l'iodure d'ammonium dissous on obtient, dans les eaux-mères, une seule variété de cristaux donnant à l'analyse les chiffres :

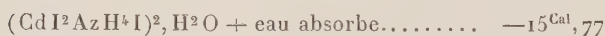
	Calculé.	Trouvé.
Iode.....	73,26	73,07
Cadmium.....	21,53	21,68
AzH ³	9,80	9,83

ce qui correspond à la formule $(\text{Cd I}^2 \text{Az H}^4 \text{I})^2, \text{H}^2 \text{O}$; ce corps a été obtenu antérieurement par évaporation du mélange des solutions des composants.

Eder a déterminé sa solubilité dans l'eau, l'alcool et l'éther.

J'ai mesuré sa chaleur de dissolution dans l'eau.

On a, vers 15°,



or, d'autre part,

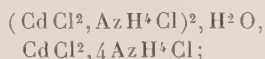
2 Cd I ² sol. + eau = 2 Cd I ² diss. absorbe.....	^{Cal} —2
2 Az H ⁴ I sol. + eau = 2 Az H ⁴ I absorbe.....	—7,2
2 Cd I ² diss. + 2 Az H ⁴ I diss. dégage.....	0,0

d'où l'on déduit



En résumé, l'action de l'oxyde de cadmium sur les sels haloïdes d'ammonium fournit :

1° Avec le chlorure, deux corps



2° Avec le bromure, deux corps



3° Avec l'iodure, un seul corps



J'ai décrit le bromure double anhydre jusqu'alors inconnu et j'ai indiqué ses principales propriétés, en même temps que j'ai déterminé les constantes thermiques des autres composés.

Si l'on résume les faits concernant l'action de l'eau sur les sels ammoniacaux de cadmium, on voit qu'aucun ne donne lieu, par sa décomposition en présence de l'eau, à une formation de sel basique.

En présence d'une grande quantité d'eau, on obtient de l'oxyde de cadmium avec les composés de la forme $\text{Cd Cl}^2, 2 \text{Az H}^3$.

Si, la quantité d'eau étant limitée, on opère en tube scellé, la décomposition est également limitée, mais se produit de la même manière, sans donner lieu à la production de sel basique cristallisé.

Les sels doubles, étant solubles dans l'eau, ne peuvent être considérés comme des générateurs de sels basiques.

Les composés ammoniacaux du cadmium ne se conduisent donc pas, vis-à-vis de l'eau, comme les composés analogues du zinc dont quelques-uns sont susceptibles d'être envisagés comme des générateurs de composés basiques.

TROISIÈME PARTIE.

DONNÉES THERMOCHIMIQUES.

CHAPITRE I.

ÉTUDE THERMOCHIMIQUE DE QUELQUES IODURES NEUTRES.

Iodure de baryum anhydre.

Pour calculer la chaleur de formation des oxyiodures de baryum il m'a fallu déterminer la chaleur de dissolution de l'iodure de baryum anhydre.

On peut obtenir assez facilement de l'iodure de baryum fondu, mais le corps ainsi préparé renferme une forte proportion d'eau plus une certaine quantité d'oxyde, et ces impuretés empêchent d'effectuer toute mesure.

Pour obtenir l'iodure de baryum anhydre et pur j'ai essayé de dessécher l'iodure cristallisé dans un courant d'azote. Ce procédé serait excellent s'il permettait de chasser la totalité de l'eau, malheureusement on est obligé de s'arrêter avant la dessiccation complète, car si l'on prolonge l'expérience, il y a décomposition du produit, ce qui se traduit par une mise en liberté d'iode.

Le corps obtenu a donné à l'analyse les nombres suivants :

	Calculé.	Trouvé.
Baryum.....	35,63	34,1
Iode.....	64,96	63,4

Cet iodure renferme donc encore 2,5 pour 100 d'eau.

La deuxième méthode à laquelle j'ai eu recours consiste à dessécher l'iodure fondu dans un courant d'acide iodhydrique.

On chasse ainsi l'eau, en même temps qu'on sature par

l'acide iodhydrique l'excès de base; on peut commencer l'opération dans une cornue et l'achever dans un tube sur une grille à analyse organique.

Dans ces conditions, on obtient un produit sensiblement anhydre.

	Calculé.	Trouvé.
Iode.....	64,96	64,23
Baryum.....	35,03	34,76

Ces difficultés sont prévues pour les iodures de tous les métaux terreux par des considérations thermiques. D'après M. Berthelot (1) un seul procédé pourrait permettre de les obtenir rigoureusement purs : ce serait d'évaporer leur dissolution dans un courant d'acide iodhydrique gazeux, pur ou mêlé d'hydrogène.

J'ai déterminé la chaleur de dissolution du corps BaI^2 dans l'eau (2). Cette mesure demande quelques précautions. En sortant du tube où la dessiccation et le refroidissement avaient été effectués dans un courant d'acide iodhydrique, remplacé en dernier lieu par un courant d'hydrogène sec, la matière était aussitôt introduite, par portion d'environ 15^{gr}, dans des tubes de verre parfaitement secs qu'on scellait aussitôt à la lampe.

Les tubes étaient ensuite brisés dans le calorimètre, au sein de l'eau, ou bien ouverts au moment de faire la mesure et maintenus clos au moyen d'un bon bouchon de liège pendant la période d'observation précédant la dissolution.

Après chaque opération, j'ai vérifié que le liquide était neutre au papier de tournesol et j'ai prélevé un échantillon de liquide dans lequel j'ai dosé l'iode et le baryum.

Voici quelques-uns des chiffres obtenus :

(1) *Mécanique chimique*, t. II, p. 486.

(2) *Comptes rendus*, t. CXX, p. 733.

	Calculé.	Trouvé.		
Iode	64,96	64,15	64,44	64,54
Baryum	35,03	35,02	34,96	34,91

J'ai trouvé pour la chaleur de dissolution dans l'eau vers 16°

$$\left. \begin{array}{l} +10,34^{\text{Cal}} \\ +10,25 \\ +10,36 \\ +10,21 \end{array} \right\} \text{moyenne} +10^{\text{Cal}},29,$$

soit $+10^{\text{Cal}},3$ pour BaI^2 .

On peut aisément calculer la chaleur de formation de BaI^2 dans l'état dissous, à partir des éléments (x représentant la chaleur d'oxydation du baryum)

$$\begin{array}{l} \text{I. } \left\{ \begin{array}{l} \text{Ba sol.} + \text{O gaz} + \text{aq.} = \text{Ba O diss.} \dots\dots\dots x + 28,0^{\text{Cal}} \\ \text{H}^2 \text{ gaz} + \text{I}^2 \text{ sol.} + \text{aq.} = 2 \text{ IH diss.} \dots\dots\dots + 26,4 \\ \text{Ba O diss.} + 2 \text{ IH diss.} = \text{Ba I}^2 \text{ diss.} + \text{H}^2 \text{ O liq.} \dots\dots\dots + 27,7 \end{array} \right. \\ \text{II. } \left\{ \begin{array}{l} \text{Ba sol.} + \text{I}^2 \text{ gaz} + \text{aq.} = \text{Ba I}^2 \text{ diss.} \dots\dots\dots + X \\ \text{H}^2 \text{ gaz} + \text{O gaz} = \text{H}^2 \text{ O liq.} \dots\dots\dots + 69 \end{array} \right. \end{array}$$

on en tire

$$x + 28^{\text{Cal}} + 26^{\text{Cal}},4 + 27^{\text{Cal}},7 = X + 69^{\text{Cal}}$$

d'où

$$X = 28 + x + 26,4 + 27,7 - 69 = 23,9 + x.$$

Dans les Tables on trouve $x + 24^{\text{Cal}}$. Si l'on admet cette valeur, on en déduit pour la chaleur de formation à partir des éléments

$$\begin{array}{l} \text{Ba sol.} + \text{I}^2 \text{ gaz} = \text{Ba I}^2 \text{ dégage} \dots\dots\dots x + 13^{\text{Cal}},7 \\ \text{Ba sol.} + \text{I}^2 \text{ sol.} = \text{Ba I}^2 \text{ dégage} \dots\dots\dots x + 2^{\text{Cal}},9 \end{array}$$

Iodure de strontium anhydre.

Pour préparer l'iodure de strontium anhydre, je me suis heurté aux mêmes difficultés que quand il s'est agi d'obtenir l'iodure de baryum anhydre. L'iodure de stron-

tium fondu, desséché dans un courant d'acide iodhydrique a donné à l'analyse les nombres suivants :

	Calculé.	Trouvé.
Iode.....	74,38	73,95
Strontium.....	25,62	25,84

J'ai déterminé ⁽¹⁾ la chaleur de dissolution de ce corps dans l'eau en prenant les mêmes précautions que pour l'iodure de baryum.

On a vers 12°

$$\left. \begin{array}{l} 20^{\text{Cal}}, 21 \\ 20^{\text{Cal}}, 71 \end{array} \right\} 20^{\text{Cal}}, 46,$$

soit environ $20^{\text{Cal}}, 5$ pour SrI^2 .

Or, d'autre part, on a les cycles

$$\begin{array}{l} \text{I. } \left\{ \begin{array}{l} \text{Sr sol.} + \text{O gaz} + \text{aq.} = \text{SrO diss.} \dots\dots\dots + 158,2^{\text{Cal}} \\ \text{H}^2 \text{ gaz} + \text{I}^2 \text{ gaz} + \text{aq.} = 2 \text{ HI diss.} \dots\dots\dots + 26,4 \\ \text{SrO diss.} + 2 \text{ HI diss.} = \text{Sr I}^2 \text{ diss.} + \text{H}^2 \text{O liq.} \dots + 28,0 \end{array} \right. \\ \text{II. } \left\{ \begin{array}{l} \text{Sr sol.} + \text{I}^2 \text{ gaz} + \text{aq.} = \text{Sr I}^2 \text{ diss.} \dots\dots\dots + \text{X} \\ \text{H}^2 \text{ gaz} + \text{O gaz} \qquad \qquad = \text{H}^2 \text{O liq.} \dots\dots\dots + 69 \end{array} \right. \end{array}$$

d'où l'on tire la chaleur de formation de SrI^2 dissous

$$\text{X} = 158,2 + 26,4 + 28 - 69 = 143^{\text{Cal}}, 6.$$

Si de la chaleur de formation à l'état dissous, on retranche la chaleur de dissolution, on en déduit la chaleur de formation à l'état solide à partir des éléments

$$\begin{array}{l} \text{Sr sol.} + \text{I}^2 \text{ gaz} = \text{Sr I}^2 \text{ sol.} \text{ dégage.} \dots\dots\dots + 123^{\text{Cal}}, 1 \\ \text{Sr sol.} + \text{I}^2 \text{ sol.} = \text{Sr I}^2 \text{ sol.} \text{ dégage.} \dots\dots\dots + 112^{\text{Cal}}, 3 \end{array}$$

Le passage de l'iode gazeux à l'iode solide s'effectuant avec une absorption de chaleur de $-5^{\text{Cal}}, 4$ par atome d'iode.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. CXX, p. 733.

Iodure de strontium cristallisé.

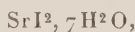
J'ai été amené dans le cours de ces recherches à préparer, à diverses reprises, d'assez grandes quantités d'iodure de strontium cristallisé. Croft ⁽¹⁾ a autrefois décrit un iodure de strontium cristallisé répondant à la formule



ce qui correspond aux chiffres suivants :

	Calculé.
Iode.....	56,50
Strontium.....	19,46
Eau (par différence)	24,04
	100,00

J'ai remarqué ⁽²⁾ que les cristaux, obtenus dans mes diverses préparations et se déposant vers 60°, correspondaient plus exactement à la formule



établie d'après les analyses suivantes :

	Calculé.	Trouvé.		
		I.	II.	III.
Iode.....	54,33	54,18	54,26	54,03
Strontium.....	18,75	18,58	18,83	18,77
Eau (par différence)	26,92	27,24	26,91	27,20
	100,00	100,00	100,00	100,00

Cette hydratation rapprocherait l'iodure de strontium de l'iodure de baryum qui, lui aussi, cristallise avec sept molécules d'eau.

⁽¹⁾ *Jahresbericht*, 1856; p. 335.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 82.

Les cristaux que j'ai obtenus donnent, avec l'eau, une solution limpide, incolore et neutre au papier de tournesol.

Les essais tentés dans le but de faire perdre à ce corps une molécule d'eau pour obtenir l'iodure $\text{SrI}^2, 6\text{H}^2\text{O}$ ne m'ont pas donné de résultat.

J'ai déterminé la chaleur de dissolution de ce corps dans l'eau.

On a, vers 15° ,

$$\left. \begin{array}{l} -4,48^{\text{Cal}} \\ -4,47 \\ -4,46 \end{array} \right\} -4^{\text{Cal}}, 47.$$

Soit, en moyenne, $-4^{\text{Cal}}, 47$ pour la chaleur de dissolution dans l'eau de $\text{SrI}^2, 7\text{H}^2\text{O}$.

J'ai déterminé précédemment la chaleur de dissolution dans l'eau vers 12° de SrI^2 , soit $+20^{\text{Cal}}, 5$, et j'en ai déduit la chaleur de formation de SrI^2 anhydre à partir des éléments, soit $123^{\text{Cal}}, 1$ (I^2 gaz.) et $112^{\text{Cal}}, 3$ (I^2 sol.).

Ces diverses données permettent de calculer la chaleur de formation de $\text{SrI}^2, 7\text{H}^2\text{O}$:

$$\begin{aligned} \text{Sr sol.} + \text{I}^2 \text{ gaz.} + 7\text{H}^2\text{O liq.} &= \text{SrI}^2, 7\text{H}^2\text{O} \text{ dégage..} + 158^{\text{Cal}}, 07 \\ \text{Sr sol.} + \text{I}^2 \text{ sol.} + 7\text{H}^2\text{O liq.} &= \text{SrI}^2, 7\text{H}^2\text{O} \text{ dégage..} + 147^{\text{Cal}}, 27 \end{aligned}$$

Iodure de calcium cristallisé.

J'ai fait cristalliser de l'iodure de calcium par évaporation lente, à la température ordinaire, d'une solution concentrée de ce corps. Ce corps se présente sous forme de longues aiguilles, extrêmement hygroscopiques.

Les cristaux, essorés à la trompe dans un courant d'air sec et privé d'anhydride carbonique, ont donné à l'analyse

	Calculé.	Trouvé.
Iode.....	57,99	57,96
Calcium.....	9,2	9,5
Eau (par différence).....	32,81	32,54

T.

ce qui correspond à la formule



différente de celle antérieurement admise $\text{CaI}^2, 6\text{H}^2\text{O}$.

J'ai déterminé ⁽¹⁾ la chaleur de dissolution de cet hydrate dans l'eau vers 20° :

$$\left. \begin{array}{l} + 1^{\text{Cal}}, 72 \\ + 1^{\text{Cal}}, 75 \end{array} \right\} + 1^{\text{Cal}}, 735.$$

Connaissant, d'après Thomsen, la chaleur de dissolution dans l'eau de CaI^2 anhydre (+ 27^{Cal}, 6) et la chaleur de formation du même corps à l'état solide à partir des éléments, + 118^{Cal}, 5 (I^2 gaz.), on déduit :

$$\begin{array}{lcl} \text{Ca sol.} + \text{I}^2 \text{ gaz.} + 8\text{H}^2\text{O liq.} = \text{CaI}^2, 8\text{H}^2\text{O} \text{ dégage...} & 144^{\text{Cal}}, 47 \\ \text{Ca sol.} + \text{I}^2 \text{ sol.} + 8\text{H}^2\text{O liq.} = \text{CaI}^2, 8\text{H}^2\text{O} \text{ dégage..} & 138^{\text{Cal}}, 67 \end{array}$$

CHAPITRE II.

CONSIDÉRATIONS D'ORDRE THERMOCIMIQUE.

Les constantes thermiques déterminées dans ce Mémoire peuvent donner lieu à un certain nombre de remarques intéressantes. C'est ce qui va faire l'objet de ce Chapitre.

Si nous envisageons les sels basiques chlorés, bromés ou iodés des métaux alcalino-terreux, nous aurons le Tableau suivant, dans lequel les constantes thermiques des composés chlorés ont été déterminées par M. André (A), les autres par nous-même (Ta) :

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 82.

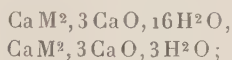
	Chaleur de dissolution dans II Cl, II Br, III étendu.		Chaleur de formation.		
		Cal			
			Eau liq.	Eau sol.	
Ca Cl ² , 3 Ca O, 16 H ² O ...	+63,40	Cal	+ 46	+34,56	(A)
Ca Br ² , 3 Ca O, 16 H ² O ...	+63,55		+ 98,85	+76,45	(Ta)
Ca I ² , 3 Ca O, 16 H ² O.....	+63,40		+102,3	+79,9	(Ta)
Ca Cl ² , 3 Ca O, 3 H ² O	+97,74		+ 57,66	+53,36	(A)
Ca Br ² , 3 Ca O, 3 H ² O	+95,7		+ 66,7	+62,5	(Ta)
Ca I ² , 3 Ca O, 3 H ² O.....	+96,7		+ 68,9	+64,7	(Ta)
Ba Cl ² , Ba O, 5 H ² O.....	+18,5		+ 39,2	+32,2	(A, Ta)
Ba Br ² , Ba O, 5 H ² O.....	+19,5		+ 41,2	+39,2	(Ta)
Ba Br ² , Ba O, 2 H ² O.....	+33,8		+ 26,9	+24,1	(Ta)
Ba I ² , Ba O, 2 H ² O.....	+33,3		+ 32,7	+29,9	(Ta)
Ba I ² , Ba O, 9 H ² O.....	+11,76		+ 54,24	+41,64	(Ta)
Sr Cl ² , Sr O, 9 H ² O.....	+16,72		+ 48,88	+36,02	(A)
Sr Br ² , Sr O, 9 H ² O.....	+16,45		+ 54,55	+41,95	(Ta)
Sr Br ² , Sr O, 3 H ² O.....	+38,30		+ 32,7	+28,5	(Ta)

Or, de l'examen de ce Tableau, il résulte la relation suivante :

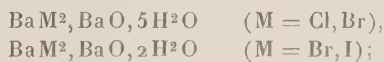
Les composés haloïdes basiques d'un métal alcalino-terreux, ayant même constitution, ont même chaleur de dissolution dans les hydracides correspondants.

Cette relation se vérifie pour les séries suivantes :

Sels de calcium de la forme (M = Cl, Br, I)



Sels de baryum de la forme



Sels de strontium de la forme



L'examen des constantes thermiques des composés autres que les métaux alcalino-terreux, quoique présentant moins d'intérêt, est cependant digne de remarque. C'est ainsi que l'étude des oxyiodures de zinc a montré que ces corps sont endothermiques, tandis que M. André avait mis en évidence le caractère exothermique des oxybromures et des oxychlorures.

Chal. de formation
à partir des éléments :
sel anhydre, oxyde hydraté,
eau liquide.

	Cal	
$\text{Zn Cl}^2, 3 \text{ Zn O}, 5 \text{ H}^2 \text{ O} \dots\dots$	+16,2	(A)
$\text{Zn Cl}^2, 4 \text{ Zn O}, 11 \text{ H}^2 \text{ O} \dots\dots$	+17,8	(A)
$\text{Zn Cl}^2, 5 \text{ Zn O}, 8 \text{ H}^2 \text{ O} \dots\dots$	+18,5	(A)
$\text{Zn Cl}^2, 8 \text{ Zn O}, 10 \text{ H}^2 \text{ O} \dots\dots$	+17,2	(A)
$\text{Zn Br}^2, 4 \text{ Zn O}, 13 \text{ H}^2 \text{ O} \dots\dots$	+16,2	(A)
$\text{Zn Br}^2, 4 \text{ Zn O}, 19 \text{ H}^2 \text{ O} \dots\dots$	+15,8	(A)
$\text{Zn Br}^2, 6 \text{ Zn O}, 35 \text{ H}^2 \text{ O} \dots\dots$	+24,86	(A)
$\text{Zn I}^2, 5 \text{ Zn O}, 11 \text{ H}^2 \text{ O} \dots\dots$	- 8,39	(Ta)

La chaleur de formation décroît donc en passant des composés chlorés et bromés aux composés iodés.

Avec les métaux alcalino-terreux, c'est l'inverse qui se produit.

Avec les sels de cadmium, on retrouve la même progression qu'avec les sels de zinc. C'est ce que montre le Tableau ci-dessous :

	Chaleur de dissolution dans H Cl, H Br, HI.	Chal. de formation : sel sol., oxyde préc.	
		Eau liq.	Eau sol.
	Cal	Cal	Cal
$\text{Cd Cl}^2, \text{Cd O}, \text{H}^2 \text{ O} \dots$	+13,4	+10,2	+8,8 (Ta)
$\text{Cd Br}^2, \text{Cd O}, \text{H}^2 \text{ O} \dots$	+14,35	+ 7,69	+6,29 (Ta)
$\text{Cd I}^2, \text{Cd O}, \text{H}^2 \text{ O} \dots$	+25,81	- 2,61	-4,01 (Ta)

Les composés chloré et bromé sont exothermiques, l'oxyiodure est endothermique.

A propos de l'iodure de zinc ammoniacal $\text{ZnI}^2, 4\text{AzH}^3$, je rappellerai que la chaleur de formation de ce corps étant $+73^{\text{Cal}}, 95$ est supérieure au nombre obtenu par M. Isambert ⁽¹⁾ pour le chlorure correspondant, soit 68^{Cal} .

Les constantes thermiques des sels ammoniacaux de cadmium ne sont l'objet d'aucune relation importante; je me contenterai de les rappeler ici :

	Chaleur de dissolution dans HCl, HBr, HI étendu.	Chaleur de formation : sel sol., AzH ³ gaz.	
	^{Cal}	^{Cal}	
$\text{CdCl}^2, 2\text{AzH}^3$	$+ 8,56$	$+ 37,24$	(Ta)
$\text{CdBr}^2, 2\text{AzH}^3$	$+ 7,77$	$+ 35,17$	(Ta)
$\text{CdI}^2, 2\text{AzH}^3$	$+ 11,9$	$+ 29,6$	(Ta)

Il en est de même pour les sels doubles :

	Chaleur de dissolution dans H ² O.	Chaleur de formation : sels sol., eau liq.	
	^{Cal}	^{Cal}	
$(\text{CdCl}^2, \text{AzH}^4\text{Cl})^2, \text{H}^2\text{O}..$	$-10,72$	$+ 9,32$	(Ta)
$(\text{CdBr}^2, \text{AzH}^4\text{Br})^2, \text{H}^2\text{O}..$	$-14,4$	$+ 16,48$	(Ta)
$(\text{CdI}^2, \text{AzH}^4\text{I})^2, \text{H}^2\text{O}....$	$-15,77$	$+ 6,57$	(Ta)
et			
$\text{CdCl}^2, 4\text{AzH}^4\text{Cl}.....$	$-13,75$	$+ 1,05$	(Ta)

Ces corps, dont la chaleur de formation à l'état solide est positive et assez notable, paraissent ne pas devoir exister à l'état dissous, ce qui s'expliquerait par un phénomène de dissociation au sein du solvant.

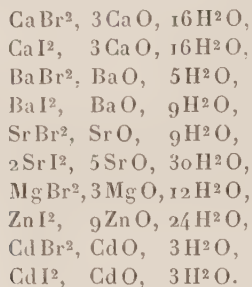
Résumé et conclusion.

Dans ce Mémoire :

I. J'ai examiné l'action des oxydes métalliques sur les

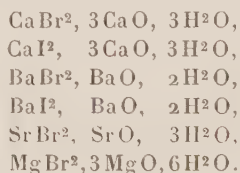
⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 968; 1878

sels haloïdes des métaux correspondants, et j'ai préparé ainsi un certain nombre de composés basiques dérivés des métaux suivants : calcium, baryum, strontium, magnésium, zinc, cadmium, inconnus auparavant ou dont la formation à l'état pur n'avait pu être réalisée :

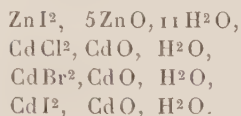


Tous ces corps sont parfaitement cristallisés. Pour préparer les trois derniers j'ai dû employer le tube scellé.

II. Sous l'influence des actions déshydratantes, ces corps ont fourni les composés suivants :



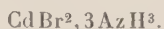
III. L'action de l'ammoniaque étendue sur l'iodure de zinc et sur les sels haloïdes de cadmium dissous m'a fourni les composés suivants :



Pour les sels de cadmium j'ai déterminé les conditions de formation de ces sels basiques en évitant la production des sels ammoniacaux du type $\text{Cd Cl}^2, 2 \text{ Az H}^3$.

IV. J'ai étudié en détail et sous les formes les plus diverses l'action de l'ammoniaque sur l'iodure de zinc et sur les sels haloïdes de cadmium.

Cette étude m'a permis de découvrir le composé cristallisé



J'ai étudié l'action de l'eau sur ces composés ammoniacaux et j'ai montré que leur décomposition, à chaud ou à froid, en vase ouvert ou scellé, en présence d'une grande ou d'une petite quantité d'eau, ne pouvait, en aucun cas, donner lieu à la formation d'un sel basique cristallisé, comme cela se produit avec les composés ammoniacaux chlorés et bromés du zinc.

V. L'action de l'oxyde de zinc sur l'iodure d'ammonium dissous m'a fourni le corps cristallisé



Avec les sels de cadmium, dans les mêmes conditions, j'ai montré qu'on obtenait des sels doubles anhydres ou hydratés, et parmi eux j'ai isolé le corps



jusqu'alors inconnu et qui se présente en magnifiques cristaux.

VI. J'ai déterminé les constantes thermiques des iodures anhydres de baryum et de strontium dont j'ai indiqué le mode de formation, ainsi que les constantes thermiques des iodures hydratés $\text{SrI}^2, 7\text{H}^2\text{O}$ et $\text{CaI}^2, 8\text{H}^2\text{O}$ non encore décrits.

VII. J'ai imaginé un dispositif permettant de filtrer ou d'essorer des corps altérables dans les conditions ordinaires de filtration, et cet appareil, d'un emploi général, m'a rendu de grands services dans l'étude des combinaisons basiques des métaux alcalino-terreux.

VIII. J'ai déterminé les constantes thermiques d'un

certain nombre de composés neutres basiques et ammoniacaux. Je donne ici la liste de ces corps, avec les chaleurs de dissolution dans l'eau ou dans les hydracides correspondants :

1° Sels neutres :

	Chaleur de dissolution.
	Cal
Ba I ²	+ 10,3
Sr I ²	+ 20,5
Sr I ² , 7 H ² O.....	— 4,47
Ca I ² , 8 H ² O.....	+ 1,73

2° Combinaisons ammoniacales :

Zn I ² , 4 Az H ³	+ 22,35
Cd Cl ² , 2 Az H ³	+ 8,56
Cd Br ² , 2 Az H ³	+ 7,77
Cd I ² , 2 Az H ³	+ 11,9
(Cd Cl ² , Az H ⁴ Cl) ² , H ² O.....	— 10,72
(Cd Br ² , Az H ⁴ Br) ² , H ² O.....	— 14,4
(Cd I ² , Az H ⁴ I) ² , H ² O.....	— 15,77
Cd Cl ² , 4 Az H ⁴ Cl.....	— 13,75

3° Combinaisons halogénées basiques :

Ca Br ² , 3 Ca O, 16 H ² O.....	+ 63,55
Ca Br ² , 3 Ca O, 3 H ² O.....	+ 95,7
Ca I ² , 3 Ca O, 16 H ² O.....	+ 63,4
Ca I ² , 3 Ca O, 3 H ² O.....	+ 96,7
Sr Br ² , Sr O, 9 H ² O.....	+ 16,45
S Br ² , Sr O, 3 H ² O.....	+ 38,30
Ba Cl ² , Ba O, 5 H ² O.....	+ 18,5
Ba Br ² , Ba O, 5 H ² O.....	+ 19,5
Ba I ² , Ba O, 9 H ² O.....	+ 11,76
Ba I ² , Ba O, 2 H ² O.....	+ 33,3
Ba Br ² , Ba O, 2 H ² O.....	+ 33,80
Zn I ² , 5 Zn O, 11 H ² O.....	+ 115,5
Cd Cl ² , Cd O, H ² O.....	+ 13,4
Cd Br ² , Cd O, 11 H ² O.....	+ 14,35
Cd I ² , Cd O, H ² O.....	+ 25,81

IX. Les constantes obtenues, comparées à celles publiées antérieurement, ont donné lieu à quelques remarques intéressantes, notamment l'établissement d'une relation entre la constitution et la chaleur de dissolution de quelques combinaisons halogénées basiques des métaux alcalino-terreux.

Vu et approuvé :

Paris, le 6 mai 1898.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 6 mai 1898.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Chaleurs de combustion.

Vu et approuvé :

Paris, le 6 mai 1898.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 6 mai 1898.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
25889 Quai des Grands-Augustins, 55.
